

RENATA CRISTINA KIATKOSKI KAMINSKI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, IMOBILIZAÇÃO
E ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DE
COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE FERRO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química -
Área de Concentração: Química Inorgânica do
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Departamento de Química da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Sueli M. Drechsel

Co-orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Shirley Nakagaki

CURITIBA

2002

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, IMOBILIZAÇÃO E ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE FERRO

por

RENATA CRISTINA KIATKOSKI KAMINSKI

Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

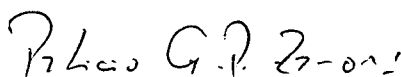
Orientador:



Prof.^a Dr.^a Sueli Maria Drechsel
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Marcos Aires de Brito
Deptº de Química - UFSC



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 08 de abril de 2002.

Dedico essa dissertação aos meus pais
Neide e Paulo, aos meus avós Alcebíades,
Eulália e Maria Izabel e ao meu marido
José Maurício pelo incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Sueli Maria Drechsel, pela ótima orientação desde o início de 1997, confiança, incentivo, estímulo, paciência pela desorganização e principalmente amizade de todos estes anos.

À Prof^a Shirley Nakagaki, pela co-orientação sempre precisa, confiança, sugestões, disponibilidade, discussões, incentivo e amizade.

Ao Prof. Antonio S. Mangrich pelas análises de RPE.

Ao Prof. Fernando Wypych, pelas análises térmicas e sugestões.

Ao Prof. Claudio Nazari Verani, pela análise por difração de raios X e magnetoquímica.

Ao Prof. Valderes Drago, pelas análises de Mössbauer.

Aos Professores Fábio S. Nunes e Jaísa Soares, pelas discussões e sugestões, e pelo fornecimento de nitrogênio líquido para os estudos de RPE a baixa temperatura.

À Prof^a Stela Maris Romanowski, pelas sugestões, discussões e pela amizade.

Ao Prof. Patricio Zamora, pela colaboração e amizade.

Aos Professores e alunos do Laboratório de Ecologia Química e Síntese Orgânica, pelos materiais e reagentes emprestados.

A todos os funcionários e demais professores do Departamento de Química.

Ao LACTEC pelas análises químicas.

Ao meu marido José Maurício e aos meus amigos pela paciência e por nunca me deixar desistir.

Ao Geraldo, pelo auxílio com programas de computador, pelos espectros de RPE e pela amizade.

Ao André e ao Alcindo, por me ensinarem a trabalhar no cromatógrafo gasoso.

À Juciane pelo auxílio com os dados cinéticos.

Aos colegas do Laboratório de Bioinorgânica e da pós-graduação.

À FUNPAR e UFPR pela manutenção do programa de pós-graduação.

À Deus, pela inspiração, força, alegria e saúde.

CNPq, PADCT e Fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

Aos meus pais, pelo incentivo, orgulho e valor dado ao meu trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIACÕES.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO FERRO.....	1
1.2- HIDRÓLISE DE FOSFATOS.....	3
1.3- OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS.....	,6
1.4- ENCAPSULAMENTO DE METALOCOMPLEXOS EM ZEÓLITAS NaY.....	10
2- OBJETIVOS.....	14
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1-SÍNTESE DO LIGANTE (2-HIDROXIBENZIL)(2-METILPIRIDIL)AMINA, HBPA.....	15
3.2- SÍNTESE DO COMPOSTO 1 DE FERRO COM O LIGANTE HBPA.....	16
3.3- SÍNTESE DO COMPOSTO 2 DE FERRO COM O LIGANTE HBPA.....	16
3.4- SÍNTESE DO COMPOSTO 3 DE FERRO COM O LIGANTE HBPA.....	17
3.5- SÍNTESE DO COMPOSTO 4 DE FERRO COM O LIGANTE HBPA.....	17
3.6- ENCAPSULAMENTO DE COMPLEXOS DE FERRO EM ZEÓLITA NaY COM O LIGANTE HBPA.....	18
3.6.1- 1 : 1 (ÍONS Fe^{3+} : HBPA)—SOLVENTE: METANOL.....	18
3.6.2- 1 : 2 (ÍONS Fe^{3+} : HBPA)—SOLVENTE: METANOL.....	18
3.6.3- 1 : 5 (ÍONS Fe^{3+} : HBPA)—SOLVENTE: METANOL.....	18
3.6.4- 1 : 2 (ÍONS Fe^{3+} : HBPA)—SOLVENTE: TOLUENO.....	18
3.7- SÍNTESE DO COMPLEXO DE FERRO COM O LIGANTE HBPA EM SOLUÇÃO E SUA POSTERIOR IMOBILIZAÇÃO EM ZEÓLITA PURA.....	19
3.8- ENCAPSULAMENTO DE COMPLEXOS DE COBRE EM ZEÓLITA NaY COM O LIGANTE HBPA (1 DE Cu^{2+} : 1 DE HBPA).....	20
3.9- SÍNTESE DO SUBSTRATO BIS-(2,4-DINITROFENIL)FOSFATO PARA SER USADO NOS TESTES DE REATIVIDADE DE HIDRÓLISE DE FOSFATOS.....	22
3.10- ESTUDO DA REATIVIDADE DOS COMPOSTOS 1 E 2 FRENTE A PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	22
3.10.1- ACOMPANHAMENTO POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	22
3.10.2- ACOMPANHAMENTO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	23
3.11- ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS OBTIDOS FRENTE À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ALCANOS E ALCENOS.....	24
3.11.1- CATÁLISE HETEROGÊNEA USANDO OS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA NaY.....	24
3.11.2- CATÁLISE HOMOGÊNEA USANDO OS COMPOSTOS 1 E 2.....	25

CONDUTIVIDADE.....	50
4.3f- ESPECTROMETRIA DE MASSA	51
4.3g- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	52
4.4- CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO 3- $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mu\text{-OAC})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54
4.4a- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	54
4.4b- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA- RPE.....	55
4.4c- ANÁLISE ELEMETAR.....	56
4.4d- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	57
4.4e- ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	57
VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	57
CONDUTIVIDADE.....	59
4.4f- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	59
4.5- CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO 4- $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-HO})_2(\mu\text{-OAC})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60
4.5a- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	60
4.5b- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA- RPE.....	61
4.5c- ANÁLISE ELEMETAR.....	62
4.5d- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	63
4.5e- ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	64
VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	64
CONDUTIVIDADE.....	66
4.6- ESTUDO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO À SOLUÇÕES DO COMPOSTO 4.....	66
4.6a- ACOMPANHAMENTO POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DO COMPORTAMENTO DO COMPOSTO 4 FRENTE ADIÇÃO DE ÁCIDO.....	66
4.6b- ESTUDO DA VARIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMPOSTO 4 PELA ADIÇÃO DE ÁCIDO.....	67
4.7- ESTUDOS DE REATIVIDADE DOS COMPOSTOS 1 E 2 FRENTE À ADIÇÃO DE PERÓXIDOS.....	69
4.7a- ESTUDO DA VARIAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 PELA ADIÇÃO DE PERÓXIDO.....	69
4.7b- ESTUDO DA VARIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMPOSTO 1 FRENTE À ADIÇÃO DE H_2O_2	71
4.7c- ESTUDO DA VARIAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 2 PELA ADIÇÃO DE PERÓXIDO.....	73
4.8- CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS OBTIDOS PELA IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS EM ZEÓLITAS.....	74
4.8a- ANÁLISE ELEMENTARES E ABSORÇÃO ATÔMICA.....	74
4.8b- ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	78
4.8c- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	79

4.8d- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	79
4.8e- ANÁLISE TÉRMICA- TG E DSC DOS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITAS.....	82
4.9- ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS DE FERRO FRENTE À REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ALCANOS E ALCENOS.....	86
4.10- ESTUDO DA REATIVIDADE DOS COMPOSTOS 1 E 2 FRENTE À HIDRÓLISE DE BIS-(2,4-DINITROFENIL) FOSFATO (BDNPP).....	92
4.10.1- EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS 1 E 2.....	92
4.10.2- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO.....	95
4.10.3- EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH.....	97
5- CONCLUSÕES.....	100
5.1- COMPOSTOS DE FERRO COM O LIGANTE HBPA.....	100
5.2- SÓLIDOS OBTIDOS PELO ENCAPSULAMENTO DOS COMPOSTOS EM ZEÓLITA NaY.....	101
5.3- ESTUDO DA AÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS.....	102
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
7- APÊNDICES.....	112
APÊNDICE I: CÁLCULOS EFETUADOS NA PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES PARA O ESTUDO DE REATIVIDADE DOS COMPOSTOS 1 E 2 FRENTE A PERÓXIDOS.....	112
APÊNDICE II: RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA OS VALORES DE k_{OBS} DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP USANDO OS COMPOSTOS 1 E 2 COMO CATALISADORES.....	114
APÊNDICE III: TRATAMENTO DOS DADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE FOSFATOS PARA O CÁLCULO DE k_{OBS}	116
APÊNDICE IV: CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA CROMATOGRAFIA GASOSA USADAS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS.....	118
APÊNDICE V: DADOS CRISTALOGRAFICOS DETERMINADOS PARA O COMPOSTO 1 ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	121
APÊNDICE VI: CÁLCULOS EFETUADOS PARA OS RESULTADOS DE ANÁLISES ELEMENTARES DOS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA.....	126

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: CONDIÇÕES DE SÍNTESE DOS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA.....	21
TABELA 4.1: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO HBPA.....	35
TABELA 4.2: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO	36
TABELA 4.3: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA O COMPOSTO 1.....	38
TABELA 4.4: PRINCIPAIS DISTÂNCIAS (Å) E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°) OBTIDOS NA RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPOSTO 1 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
TABELA 4.5: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO	46
TABELA 4.6: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA O COMPOSTO 2.....	47
TABELA 4.7: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO	55
TABELA 4.8: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA O COMPOSTO 3.....	56
TABELA 4.9: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO.....	61
TABELA 4.10: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA O COMPOSTO 4.....	62
TABELA 4.11: RESULTADOS DE ANÁLISES DE C, H, N E ABSORÇÃO ATÔMICA DOS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA NaY.....	75
TABELA 4.12: RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO..	87
TABELA 4.13: RESULTADOS DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO, USANDO O COMPOSTO 1 COMO CATALISADOR.....	90
TABELA 4.14: MELHORES RESULTADOS CATALÍTICOS DO COMPOSTO 2 EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ALCENOS.....	91
TABELA II.1: VALORES DE k_{OBS} COM A VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DO COMPOSTO 1 E DO SUBSTRATO.....	114
TABELA II.2: VALORES DE k_{OBS} COM A VARIAÇÃO DO pH.....	114
TABELA II.3: VALORES DE K_{OBS} COM A VARIAÇÃO DO COMPOSTO 2 E DO SUBSTRATO..	115
TABELA II.4: VALORES DE k_{OBS} COM A VARIAÇÃO DO pH.....	115
TABELA V.1: DADOS CRISTALOGRAFICOS E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO COMPOSTO 1.....	121
TABELA V.2: COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO (Å) E ÂNGULOS PARA O COMPOSTO 1.....	122
TABELA V.3: COORDENADAS ATÔMICAS E PARÂMETROS DE DESLOCAMENTO ISOTÓPICO EQUIVALENTE PARA O COMPOSTO 1.....	124
TABELA V.4: COORDENADAS DOS HIDROGÊNIOS E PARÂMETROS DE DESLOCAMENTO ISOTÓPICO PARA O COMPOSTO 1.....	125

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: ESTRUTURAS DO SÍTIO ATIVO DA DESOXI-HEMERETRINA E OXI-HEMERETRINA.....	2
FIGURA 1.2: ESTRUTURA DE RAIOS X DO SÍTIO ATIVO DA FOSFATASE ÁCIDA PÚRPURA DE PLANTAS.....	4
FIGURA 1.3: ESQUEMA DO CICLO CATALÍTICO DAS FOSFATASES ÁCIDAS PÚRPURAS.....	5
FIGURA 1.4: ESTRUTURA DO SÍTIO ATIVO DAS METANO MONOOXIGENASES NA FORMA OXIDADA E REDUZIDA.....	7
FIGURA 1.5: CICLO CATALÍTICO PROPOSTO PARA AS MMO.....	9
FIGURA 1.6: ESQUEMA PARA DEMONSTRAÇÃO DA SELETIVIDADE DOS POROS DA ZEÓLITA.....	11
FIGURA 1.7: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA ZEÓLITA NaY. (A) ARQUITETURA DOS POROS; (B) SUPERCAVIDADE DA ZEÓLITA COM COMPLEXOS METÁLICOS ENCAPSULADOS.....	12
ESQUEMA 3.1: ROTA SINTÉTICA DO HBPA.....	15
ESQUEMA 3.2: REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO E CICLOEXENO.....	24
FIGURA 3.1: CUBETA FECHADA UTILIZADA PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE.....	27
FIGURA 4.1: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO LIGANTE HBPA.....	34
FIGURA 4.2: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 1.....	35
FIGURA 4.3: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO 1 EM SÓLIDO A 77 K.....	37
FIGURA 4.4: ESTRUTURA ORTEP DO COMPOSTO 1.....	38
FIGURA 4.5: VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA VERSUS TEMPERATURA DO COMPOSTO 1.....	41
FIGURA 4.6: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 EM DICLOROMETANO.....	42
FIGURA 4.7: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 1 EM ACETONITRILA.....	43
FIGURA 4.8: ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 1.....	44
FIGURA 4.9: PRINCIPAIS FRAGMENTOS OBSERVADOS NO ESPECTRO DE MASSA.....	44
FIGURA 4.10: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 2.....	45
FIGURA 4.11: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO 2. (A) SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE; (B) SÓLIDO A 77 K.....	46
FIGURA 4.12: ESTRUTURA PROPOSTA PARA O COMPOSTO 2.....	47
FIGURA 4.13: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 2 EM ACETONITRILA.....	48
FIGURA 4.14: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 2 EM ACETONITRILA.....	50
FIGURA 4.15: ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 2.....	51
FIGURA 4.16: PRINCIPAIS FRAGMENTOS OBSERVADOS NO ESPECTRO DE MASSA.....	51
FIGURA 4.17: ESPECTROS DE MÖSSBAUER DO COMPOSTO 2. (A) A 298 K; (B) A 80 K.....	52

FIGURA 4.18: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 3.....	54
FIGURA 4.19: ESPECTROS DE RPE DO COMPOSTO 3. (A) SOLUÇÃO CONGELADA EM ACETONITRILA; (B) SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	55
FIGURA 4.20: ESTRUTURA PROPOSTA PARA O COMPOSTO 3.....	56
FIGURA 4.21: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 3 EM ACETONITRILA.....	57
FIGURA 4.22: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 3 EM ACETONITRILA.....	58
FIGURA 4.23: ESPECTROS DE MÖSSBAUER DO COMPOSTO 3. (A) A 298 K; (B) A 115 K.....	59
FIGURA 4.24: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 4.....	60
FIGURA 4.25: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO 4, EM SOLUÇÃO CONGELADA DE ACETONITRILA.....	61
FIGURA 4.26: ESTRUTURAS PROPOSTAS PARA O COMPOSTO 4.....	63
FIGURA 4.27: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 4 EM ACETONITRILA.....	64
FIGURA 4.28: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 4 EM ACETONITRILA.....	65
FIGURA 4.29: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 4 COM ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE HCl.....	67
FIGURA 4.30: VOLTAGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 4, COM ADIÇÃO DE HCl.....	68
FIGURA 4.31: ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 EM ACETONITRILA PELA ADIÇÃO DE QUANTIDADES DIFERENTES DE H ₂ O ₂	69
ESQUEMA 4.1: POSSÍVEL ESPÉCIE μ -PEROXO FORMADA ENTRE O COMPOSTO 1 E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	70
FIGURA 4.32: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 EM ACETONITRILA, COM QUANTIDADES DIFERENTES DE HIDROPERÓXIDO DE T-BUTILA.....	71
FIGURA 4.33: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO ESTUDO DE REATIVIDADE DO COMPOSTO 1 EM ACETONITRILA FRENTE À ADIÇÃO DE H ₂ O ₂	71
FIGURA 4.34: ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 2 EM ACETONITRILA PELA ADIÇÃO DE QUANTIDADE DIFERENTES DE H ₂ O ₂	73
FIGURA 4.35: TIPO DE COORDENAÇÃO POSSÍVEL DO LIGANTE HBPA AOS ÍONS Fe (III) NA CAVIDADE ZEOLÍTICA.....	77
FIGURA 4.36: ESPECTRO ELETRÔNICO EM EMULSÃO EM NUJOL DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.6.1, LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET.....	78
FIGURA 4.37: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EM PASTILHA DE KBr DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.6.1, LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET.....	79
FIGURA 4.38: ESPECTRO DE RPE DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.6.1, LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET (EM TEMPERATURA AMBIENTE).....	80
FIGURA 4.39: ESPECTRO DE RPE DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.7, COMPLEXO DE FERRO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA COM POSTERIOR ADIÇÃO DE ZEÓLITA, (EM TEMPERATURA AMBIENTE).....	81

FIGURA 4.40: ESPECTRO DE RPE DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.8, LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET (EM TEMPERATURA AMBIENTE).....	82
FIGURA 4.41: TG E DSC DAS ZEÓLITAS. (A) COM FERRO; (B) COM COBRE.....	82
FIGURA 4.42: TG E DSC DAS SÍNTESES. (A) SÓLIDO OBTIDO PELA REAÇÃO DE FeZEO + HBPA EM TOLUENO LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET (3.6.4); (B) SÓLIDO OBTIDO PELA REAÇÃO DE ZEÓLITA PURA + COMPLEXO (3.7); (C) COMPLEXO PURO (PRECIPITADO ANTES DA ADIÇÃO DA ZEÓLITA À SÍNTESE).....	83
FIGURA 4.43: TG E DSC DO SÓLIDO OBTIDO DA REAÇÃO DE CuZEO + HBPA.....	85
ESQUEMA 4.2: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO.....	89
FIGURA 4.44: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 1.....	93
FIGURA 4.45: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 2.....	94
FIGURA 4.46: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO, UTILIZANDO O COMPOSTO 1	95
FIGURA 4.47: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO, UTILIZANDO O COMPOSTO 2	96
FIGURA 4.48: PROPOSTA DE UM NOVO COMPLEXO FORMADO COM O BDNPP.....	97
FIGURA 4.49: EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH NA HIDRÓLISE DO BDNPP. (A) COMPOSTO 1; (B) COMPOSTO 2.....	98
FIGURA III.1: GRÁFICO DE $\ln(A_{\infty} - A)$ vs TEMPO, PARA CÁLCULO DE k_{OBS}	117
FIGURA IV.1: CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO. (A) CICLOEXANOL, (B) CICLOEXANONA.....	120

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIações

Ag/AgCl	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
DCM	Diclorometano
ACN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
cm	Centímetro
nm	Nanometro
P-450	Citocromo P-450
MMO	Metano monooxigenases
sMMO	Metano monooxigenase solúvel
MMOh	Metano monooxigenase hidroxilase
MMOr	Metano monooxigenase redutase
MMOb	Proteína que faz parte da sMMO
PAP	Fosfatase ácida púrpura
UV-Vis	Ultra-violeta e visível
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
BDNPP	Bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato
Tol.	Tolueno
Hbpa	(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) amina
ϵ	Coeficiente de absorvidade molar
NaOH	Hidróxido de sódio
(Et) ₃ N	Trietilamina
ol	Cicloexanol
ona	Cicloexanona
IS	Deslocamento isomérico
QS	Desdobramento quadrupolar
Fc ⁺ /Fc	Par redox ferrocínio/ferroceno
J	Constante de acoplamento antiferromagnético
ORTEP	Oak ridge thermal ellipsoid program
Brine	Solução 0,1 mol/L de bicarbonato de sódio, saturada com NaCl
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria Diferencial de Varreduras Simultâneas

EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
Hepes	Ácido N-[2-hidroxietil] piperazina-N'-[2-etanosulfônico]
Mes	Ácido 2-[morfolino] etanosulfônico
Ches	Ácido 2-[N-cicloexilamino] etanosulfônico
Dpm	dibenzoilmetanato
Dhpp	1,3-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina]-2-propanol
OAC	ponte acetato

[Fe₂(bpa)₂(μ-OCH₃)₂Cl₂] Dicloro di-μ-metóxido di-(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) amina de ferro (III).

[Fe₂(bpa)₂(μ-HOCH₃)(μ-OAC)(H₂O)₂] (ClO₄)₃.2H₂O Perclorato de diaquo -μ-metanol -μ-acetato di-(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) amina de ferro (III) diidratado.

[Fe₂(bpa)₂(μ-OCH₃)₂(μ-OAC)] (ClO₄).2H₂O Perclorato de μ -acetato di -μ-metóxido di-(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) amina de ferro (III) diidratado.

[Fe₂(bpa)₂(μ-HO)₂(μ-OAC)] (ClO₄).H₂O Perclorato de μ-acetato di -μ-oxo di-(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) amina de ferro (III) hidratado.

[Fe₄(bpa)₄(μ-HO)₄(μ-OAC)₂] (ClO₄)₂.2H₂O Perclorato de di -μ-acetato tetra -μ-oxo – tetra-(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil) amina de tetraferro (III) diidratado.

RESUMO

Compostos modelo para metaloproteínas do tipo não-heme, imobilizados em matrizes inorgânicas ou não, têm sido objeto de muitos estudos nos últimos anos. Foram sintetizados e caracterizados 4 novos compostos binucleares de ferro com o ligante (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina, Hbpa: $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**). Esses compostos foram obtidos pela reação do ligante Hbpa com cloreto férrico ou perclorato de Fe(II) ou Fe(III) na presença de base. Foi efetuada a imobilização de compostos em zeólita NaY utilizando duas metodologias diferentes: misturando-se o ligante com a zeólita já metalada (Fe e Cu) em refluxo de metanol ou tolueno; e misturando-se o complexo previamente sintetizado com a zeólita pura em refluxo de metanol. Os compostos de coordenação puros e imobilizados em zeólita foram caracterizados por RPE, espectroscopia eletrônica, infravermelho, análise elementar de C, H e N, absorção atômica, voltametria cíclica, condutividade termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varreduras simultâneas (DSC). O composto **1** teve sua estrutura resolvida através de difração de raios X, o que confirmou a proposta feita baseada nas análises elementares. O composto é um binuclear de ferro, no qual os átomos de ferro possuem sua esfera de coordenação preenchida por um ligante ($\text{Fe1-O}_{\text{ph}} = 1,9042 \text{ \AA}$), cloreto e pontes metóxido ($\text{Fe1-O}_{\text{metóxido1}} = 1,9635 \text{ \AA}$, $\text{Fe1-O}_{\text{metóxido2}} = 2,0354 \text{ \AA}$, $\text{O}_{\text{metóxido1}}\text{-Fe1-O}_{\text{metóxido2}} = 76,18^\circ$ e $\text{Fe1-O-Fe2} = 103,82^\circ$). O composto **2**, além das técnicas já citadas, foi caracterizado por espectrometria de massa, a qual deu suporte à proposta feita através das análises elementares. A observação do aparecimento de uma banda em 672 nm no espectro eletrônico do composto **1** com a adição de H_2O_2 , a qual poderia se tratar de uma espécie μ -peroxo cataliticamente ativa na oxidação de substratos orgânicos, nos levou a testar este composto como modelo das metano monooxigenases (MMO) na oxidação de cicloexano e cicloexeno. O composto **2** não apresenta o mesmo comportamento espectroscópico de **1** mas também foi testado como modelo das MMO. Os dois compostos não apresentaram rendimentos comparáveis aos observados para outros compostos-modelo não-hêmicos. Foram testados também alguns compostos imobilizados em zeólita na oxidação de cicloexano, entretanto apresentaram rendimentos inferiores aos obtidos para a zeólita metalada e sem o ligante. Os compostos **1** e **2** foram testados frente à hidrólise do bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato para investigá-los como modelos das fosfatases ácidas púrpuras (PAP's). Os valores de k_{obs} para as reações efetuadas chegaram à ordem de 10^{-3} s^{-1} , enquanto que os valores para a enzima testada in vitro são da ordem de 10^{-2} s^{-1} . Os compostos de ferro reportados na literatura como modelos para as PAP's, normalmente apresentam valores de k_{obs} na faixa de 10^{-4} s^{-1} . O composto **2** é mais eficiente na hidrólise, provavelmente devido à sua esfera de coordenação possuir moléculas de água e uma ponte μ -acetato.

ABSTRACT

In the last years structural and functional model compounds for non-heme metalloproteins, immobilized or not in inorganic matrix, have been largely studied. In this work we are presenting four new diiron compounds with the ligand (2-hydroxybenzyl)(2-methylpyridyl)amine, Hbpa, as models of iron metallobiomolecules: $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (**1**), $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**). These compounds were obtained by the reaction of Hbpa ligand solution with iron salts (Fe(III) chloride, Fe(II) and Fe(III) perchlorate) in the presence of base. Zeolite NaY-encapsulated iron and copper complexes were obtained by two different methods: the mixture of Hbpa ligand with pre-metalated (Cu or Fe) zeolite in methanol or toluene reflux; and the mixture of the synthesized complex (compound **1**) with pure zeolite in methanol reflux. The coordination complexes obtained, and the zeolite-encapsulated complexes, were characterized by EPR, electronic and infrared spectroscopies, elemental analysis of C, H and N, atomic absorption, cyclic voltammetry, conductivity, thermogravimetry and DSC. The formula proposed for compound **1**, based on the analysis, was confirmed by the crystal structure resolved by X ray diffraction. The structure is composed by diiron center with one molecule of the ligand coordinated to each face of the octahedral iron atoms ($\text{Fe1-O}_{\text{ph}} = 1,9042 \text{ \AA}$). The iron atoms are connected by two methoxide bridges ($\text{Fe1-O}_{\text{methoxide1}} = 1,9635 \text{ \AA}$, $\text{Fe1-O}_{\text{methoxide2}} = 2,0354 \text{ \AA}$, $\text{O}_{\text{methoxide1}}\text{-Fe1-O}_{\text{methoxide2}} = 76,18^\circ$ and $\text{Fe1-O-Fe2} = 103,82^\circ$) and chloride ions complete the hexacoordinated sphere of the iron atoms. The proposed structure of compound **2** was confirmed by mass spectrometry. The addition of H_2O_2 to compound **1** in acetonitrile solution produced a green specie with absorption at 672 nm in a similar way reported to μ -peroxo species reported in the literature. The observation of this specie motivated us to test the reactivity of compound **1** toward the oxidation of organic substrate (cyclohexane and cyclohexene) as model of methane monooxygenases (MMO). Although a similar specie had not been observed for compound **2**, its reactivity was also studied. The conversion of the substrates to the products in the oxidation reaction was not significant for both complexes in comparison to the other non-heme model compounds. The oxidation reactions were also performed with the zeolite encapsulated compounds, but the conversion to the products are smaller than those observed for the iron substituted zeolite without the ligand. The reactivity of the compounds **1** and **2** in the hydrolysis reaction of bis-(2,4 dinitrophenyl) phosphate were studied as model of the purple acid phosphatases proteins (PAP's). The best observed k_{obs} values were in order of 10^{-4} s^{-1} for compound **1** and 10^{-3} s^{-1} for compound **2**, while the values for in vitro enzymes are around 10^{-2} s^{-1} . The observed major reactivity of compound **2** compared to the compound **1** can be explained by the coordination sphere of the metal ions in the former that has coordinated labil water molecules and μ -acetate bridge.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Química Bioinorgânica do Ferro

Dos elementos de transição nenhum é mais predominante no mar e na crosta terrestre que o ferro. Seus complexos são bem conhecidos por sofrerem reações ácido-base e de transferência de elétrons, o que faz com que o ferro adapte-se muito bem a processos biológicos. Existem muitas proteínas ligantes de ferro que ocorrem com nuclearidades diferentes⁽¹⁾. Nestas proteínas os aminoácidos coordenam os átomos de ferro principalmente através de átomos de nitrogênio e oxigênio, sendo que, nos sítios ativos onde dois ou mais átomos de ferro são encontrados, estes são ligados através de pontes μ -oxo, μ -hidroxo, μ -alcoxo ou μ -carboxilato⁽²⁾.

O ferro atua no transporte e armazenamento de oxigênio por proteínas que possuem um centro heme. Por outro lado, íons ferro (III e II) estão envolvidos em processos essenciais de transporte de elétrons catalisados por rubredoxinas que contêm enxofre e ferredoxinas⁽¹⁾.

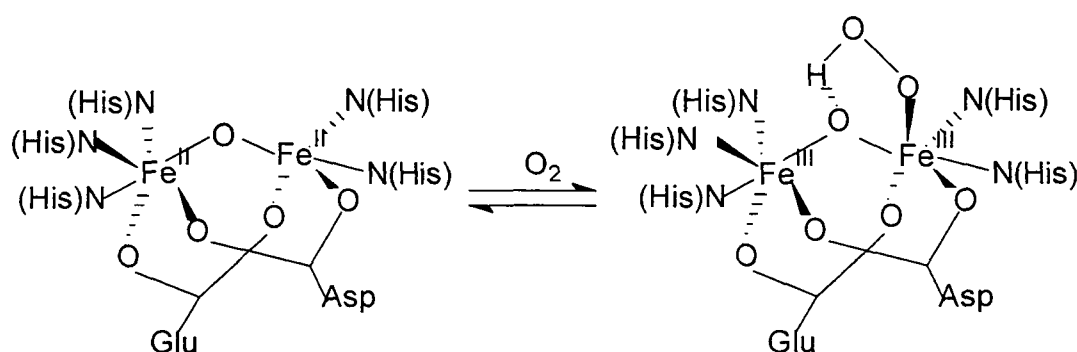
Complexos de ferro binucleares não-heme com pontes μ -hidroxo e μ -oxo têm recebido muita atenção recentemente na química bioinorgânica, devido a sua ocorrência em muitos organismos e seu envolvimento em muitas funções biológicas⁽²⁾. Os membros desta classe de proteínas com sítios ativos binucleares não-heme são essenciais para o transporte de oxigênio em muitos invertebrados marinhos (hemeretrina, Figura 1.1), para a biossíntese do DNA (ribonucleotídeo redutase), e a hidrólise de ésteres do ácido fosfórico (fosfatases ácidas púrpuras). As metano-monooxigenases fazem parte de um passo-chave na oxidação biológica

de carboidratos, normalmente transformando-os em dióxido de carbono. As metano monooxigenases são encontradas em bactérias metanotróficas que oxidam metano à metanol⁽¹⁾.

Entre outras proteínas que contém ferro em seu sítio ativo pode-se destacar uma sub-classe das chamadas proteínas ferro-tirosinases como a lactoferrina, a transferrina, as catecol dioxigenases e as fosfatases ácidas púrpuras, nas quais encontram-se grupos fenóxidos coordenados ao centro de ferro. Nestas proteínas as interações ferro-fenóxido atuam na estabilização da geometria, bem como na atividade do sítio ativo⁽³⁾.

A proteína de ferro que foi a primeira a ser caracterizada estruturalmente foi a hemeretrina⁽⁴⁾. Ela é uma proteína transportadora de oxigênio em invertebrados marinhos fazendo o papel que a hemoglobina e a mioglobina têm para os mamíferos. O sítio ativo está localizado em uma rede de quatro hélices, que constitui uma subunidade de um complexo proteico multimérico. Cada sítio binuclear contém dois grupos μ -1,3-carboxilato e uma ponte μ -oxo. O restante da esfera de coordenação ao redor de cada ferro é preenchido com grupos imidazol de cinco resíduos de histidina⁽⁵⁾ (Figura 1.1).

FIGURA 1.1: ESTRUTURAS DO SÍTIO ATIVO DA DESOXI-HEMERETRINA E OXI-HEMERETRINA



Os sítios ativos de proteínas naturais se localizam em uma grande rede de polipeptídeos. A diversidade na estrutura e composição destes sítios ativos contendo metal se reflete nas diferentes funções das metaloproteínas.

A estrutura de muitas macromoléculas contendo centros binucleares de ferro têm sido elucidadas através de extensivos estudos bioquímicos, espectroscópicos e cristalográficos. Apesar disso, o entendimento de detalhes mecanísticos, de como a proteína se liga ou ativa o substrato, não são bem delineados.

A construção de moléculas pequenas, que mimetizem o sítio ativo de metaloenzimas, oferece um desafio no campo de projetos e síntese de novos ligantes, química de coordenação, reconhecimento molecular e catálise.

O desenvolvimento de complexos binucleares de ferro que reproduzam tanto propriedades estruturais, como funcionais dos centros de ferro, tem sido objeto de pesquisas na área da química bioinorgânica⁽⁵⁾.

1.2- Hidrólise de Fosfatos

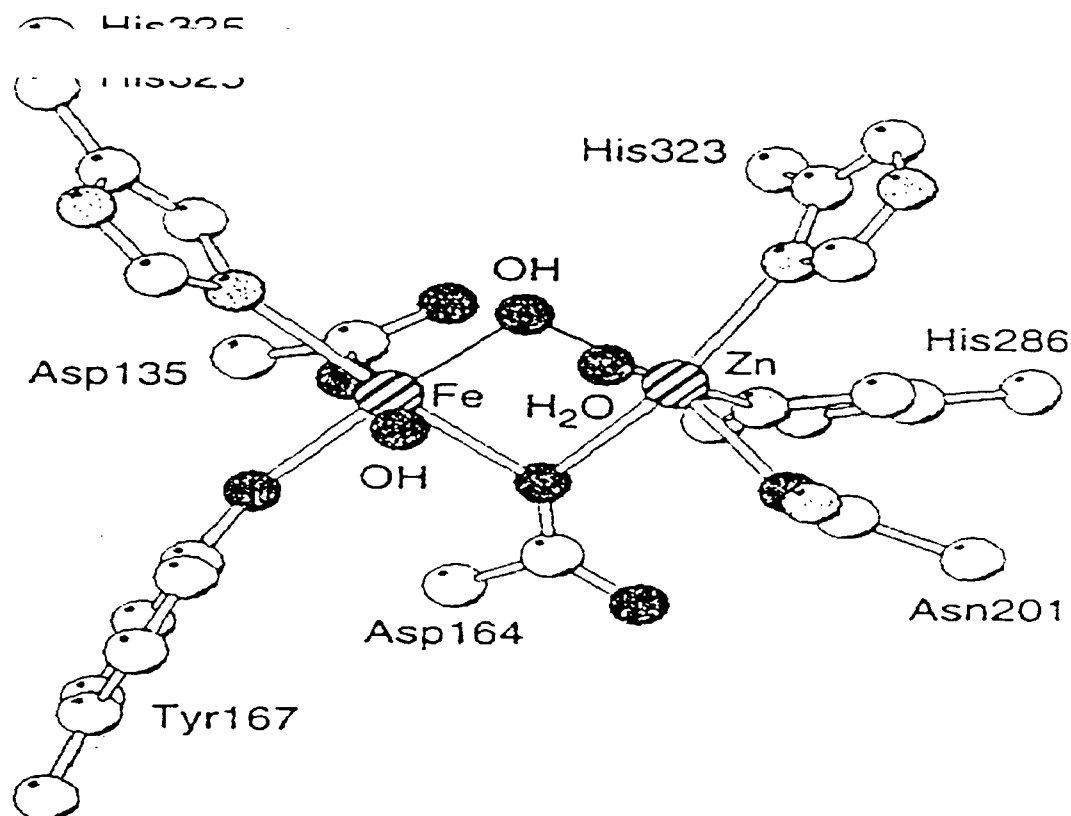
Os fosfodiésteres são excepcionalmente estáveis ajustando-se ao seu papel na constituição do material genético⁽⁶⁾. As nucleases catalisam a clivagem hidrolítica da cadeia de fosfodiésteres do DNA e RNA. Por isso há um crescente interesse no desenvolvimento de nucleases químicas, reagentes que possam reconhecer e clivar estruturas ou sequências específicas do ácido nucleico⁽⁷⁾.

As fosfatases ácidas púrpuras (PAP's) são metaloproteínas binucleares que catalisam a hidrólise de certos ésteres de ácido fosfórico, incluindo mono, di- e trifosfatos e fosfatos arílicos, sob condições ácidas. Possuem uma coloração púrpura característica que se deve à transição de transferência de carga $\text{Tirosinato} \rightarrow \text{Fe(III)}$ ⁽⁸⁾. Embora tenham sido isoladas de uma variedade de mamíferos,

plantas e micróbios, somente as enzimas isoladas do baço bovino e dos fluidos uterinos de porcos (uteroferina) foram estudadas em mais detalhes. O sítio ativo destas fosfatases é formado de monômeros (~ 35 kDa)⁽⁸⁾ e consiste de um centro com dois átomos de ferro em estados de oxidação acessíveis: uma forma oxidada $\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{III}}$ ($\lambda_{\text{máx}} \sim 550$ nm) e uma reduzida $\text{Fe}^{\text{III}} \text{Fe}^{\text{II}}$ ($\lambda_{\text{máx}} \sim 510$ nm)^(9, 10).

Por outro lado, a enzima de plantas tem um centro $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Zn}^{\text{II}}$ (Figura 1.2). No entanto, tanto a esfera de coordenação da enzima de plantas quanto a de mamíferos são muito similares. Isto é mostrado por estudos espectroscópicos e pela observação de que a troca de Zn (II) por Fe(II) nas plantas exibe um comportamento espectroscópico e cinético muito similar ao observado para a metaloproteína de mamíferos⁽¹⁰⁾.

FIGURA 1.2: ESTRUTURA DE RAIOS X DO SÍTIO ATIVO DA FOSFATASE ÁCIDA PÚRPURA DE PLANTAS.

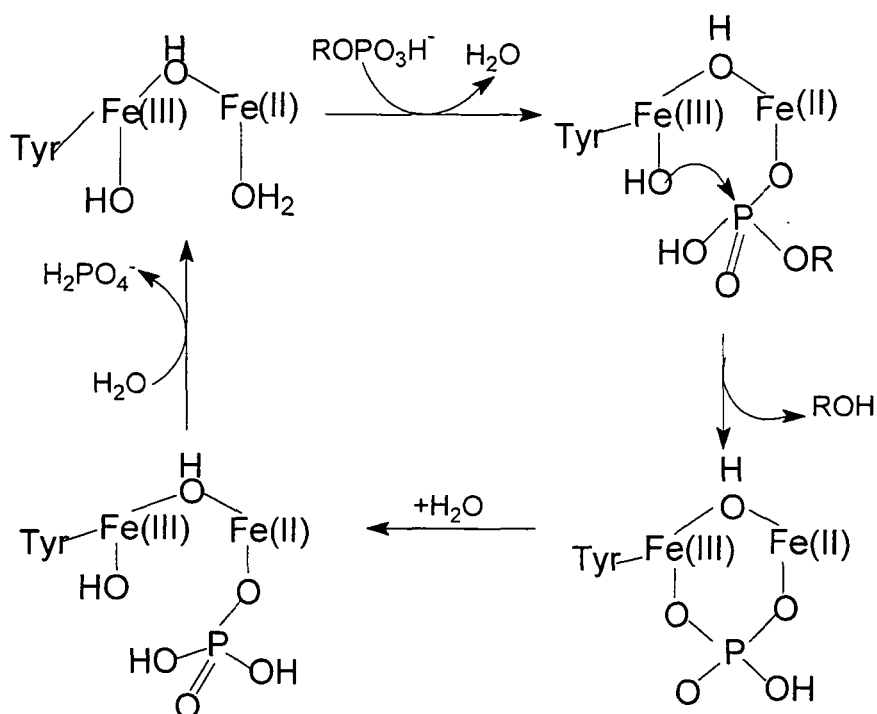


O estudo de fosfatases ácidas tem ainda um grande significado clínico porque existem muitas doenças associadas ao aumento da sua atividade total (doenças

como a invasão maligna do câncer nos ossos, leucemia e desordens hematológicas)^(11, 12). O desenvolvimento de nucleases artificiais para o uso em genética molecular e engenharia genética é um desafio para muitos pesquisadores, devido à grande estabilidade da cadeia dos diésteres fosfatos do DNA e sua resistência à clivagem hidrolítica⁽¹³⁾. Muitos catalisadores testados exibem uma velocidade baixa para a hidrólise do DNA. Um melhor entendimento das características mecanísticas poderia ser útil no desenvolvimento de sistemas mais efetivos.

O papel dos íons metálicos em promover a hidrólise de ésteres fosfatos e polifosfatos têm sido objeto de consideráveis estudos para se conhecer as vias pelas quais os metais atuam nestes processos. Na Figura 1.3 é apresentado o esquema do ciclo catalítico das PAP's. É postulado que o centro binuclear facilita a hidrólise de fosfodiésteres pelo uso de um sítio metálico para ativar o substrato, e o outro, que atua como um ácido de Lewis, aumenta o pKa da água, liberando o nucleófilo hidróxido para o substrato^(4,14).

FIGURA 1.3: ESQUEMA DO CICLO CATALÍTICO DAS FOSFATASES ÁCIDAS PÚRPURAS.



Uma contribuição crucial para o entendimento das propriedades espectroscópicas e da reatividade dos centros ativos das fosfatases é dado pela síntese e caracterização de complexos-modelo binucleares de ferro⁽⁴⁾.

Em sistemas-modelo o Co(III) tem sido o metal que mais efetivamente realiza a hidrólise de fosfatos⁽¹⁵⁾. No entanto, muitos estudos têm sido realizados com complexos do tipo $\text{Fe}(\text{OH}_2)\text{-O-Fe}(\text{OH}_2)$ com vários ligantes, e tem sido demonstrado que a desprotonação sucessiva da água na ligação $\text{Fe-H}_2\text{O}$ ocorre durante o tratamento com bases, tanto em solventes orgânicos como em água. Além de Co e Fe também foram testados complexos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) e Pt(II) na hidrólise de diésteres fosfatos^(7, 13, 16, 17).

A atividade máxima encontrada para complexos de ferro ocorre em pH 6,0 ($k_{\text{obs}} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) durante a hidrólise do bis(2,4-dinitrofenil)fosfato a 50°C, mas ainda são reações lentas quando comparadas com as de hidrólise catalisadas por Co e Zn, que apresentam k_{obs} na ordem de 10^{-3} s^{-1} ⁽⁴⁾.

Este campo da química ainda necessita de muitas investigações, podendo levar a novos agentes para a clivagem hidrolítica do DNA ou aplicações biotecnológicas.

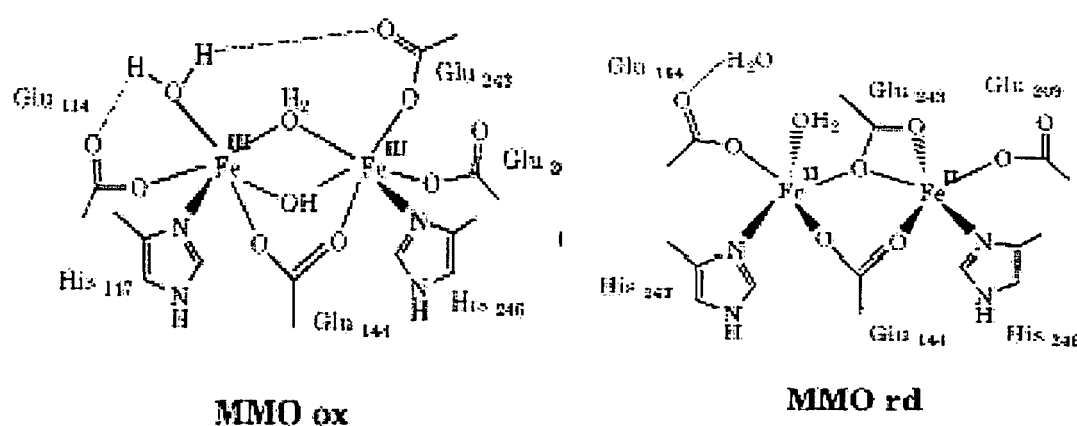
1.3- Oxidação de Substratos Orgânicos

A oxidação catalítica seletiva de moléculas orgânicas é um dos processos tecnológicos mais importantes da química industrial e bioquímica, pela abundância dessas moléculas na natureza, transformando-os em matéria-prima adequada para a síntese de outros compostos⁽¹⁸⁾. Devido ao grande desenvolvimento da síntese orgânica muitas transformações podem ser feitas pela funcionalização de materiais de partida como forma de se obter os produtos desejados. Dentre esses materiais químicos brutos destacam-se os hidrocarbonetos, alcanos em particular, originados

de gás natural ou óleo cru. Devido a sua natureza inerte intrínseca, a funcionalização seletiva de alcanos é uma etapa-chave na química industrial. Os oxidantes tradicionais como permanganatos e cromatos são ineficientes e pouco seletivos, além do seu custo econômico e ambiental. São pesquisados, então, oxidantes mais baratos e ambientalmente limpos, como peróxidos e oxigênio do ar. No entanto, oxidações com esses compostos são extremamente ineficientes e requerem constantes reciclagens do substrato. Por exemplo, o nylon é manufaturado em escala de 1 bilhão de toneladas por ano, usando o processo DuPont. Este processo usa peróxido como oxidante produzindo cicloexanol e cicloexanona a partir de cicloexano, com um rendimento dos produtos em torno de 5%. O cicloexano não utilizado deve ser extraído e reciclado⁽¹⁸⁾.

A natureza tem desenvolvido uma excelente solução para este problema pela utilização de metaloenzimas que catalisam a oxidação seletiva de hidrocarbonetos. Moléculas biológicas contendo ferro têm um papel importante nestas transformações biológicas essenciais. O citocromo P450 oxida seletivamente a longa cadeia alifática do colesterol, na biossíntese do hormônio feminino progesterona. As metano-monooxigenases (MMO)(Figura 1.4) convertem metano a metanol como parte do metabolismo das bactérias metanotróficas⁽¹⁸⁾.

FIGURA 1.4: ESTRUTURA DO SÍTIO ATIVO DAS METANO MONOOXIGENASES NA FORMA OXIDADA E REDUZIDA.



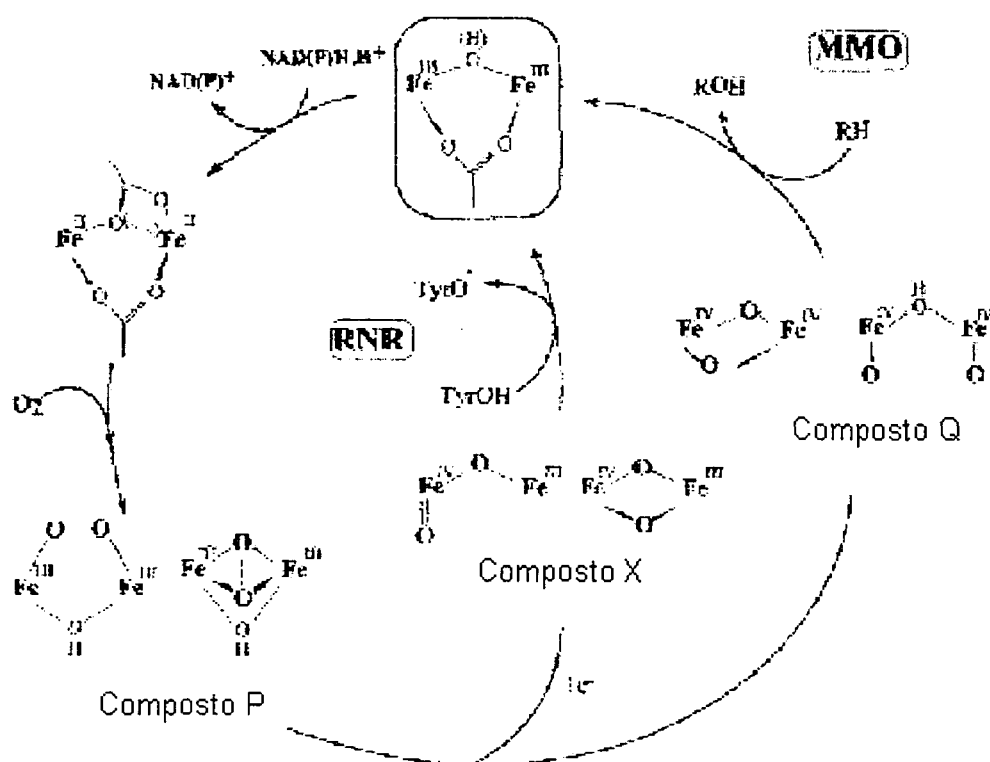
As metano-monooxigenases (MMO), complexos multiproteicos encontrados nas bactérias metanotróficas, exibem uma versatilidade catalítica similar à do P450, mas tem um sítio ativo binuclear de ferro não-heme rico em grupos carboxilatos⁽¹⁸⁾. Estes organismos satisfazem a necessidade de carbono pela utilização da molécula inerte de metano, a qual as MMO podem oxidar cataliticamente. MMO é uma enzima para uma grande variedade de substratos. Dois equivalentes de NAD(P)H são utilizados para quebrar a ligação O-O do O₂. Um átomo de oxigênio é reduzido a água enquanto que o segundo é incorporado ao substrato. As MMO também catalisam a oxidação de uma variedade de carboidratos a álcoois análogos e finalmente a dióxido de carbono⁽¹⁾.

Muitos estudos têm sido feitos com a forma solúvel das MMO (sMMO) fundamentalmente de duas bactérias, *Methylococcus capsulatus* (Bath) e *Methylosinus trichosporium* (OB3b). A sMMO é composta de três proteínas constituintes: (1) a MMO hidroxilase (MMOH) que possui dois centros binucleares de ferro; (2) a redutase (MMOR), a qual leva equivalentes reduzidos do NAD(P)H ao sítio ativo; e (3) uma proteína ligada (MMOB) necessária para modular a reatividade entre hidroxilase, redutase e o substrato^(1, 5). A estrutura cristalina da subunidade MMOH da Bath e OB3b mostram que cada centro de ferro, na forma oxidada, tem um ambiente hexacoordenado octaédrico. Os íons ferro são ligados por uma ponte μ -hidroxo, um carboxilato bidentado de um glutamato e uma molécula de água (Figura 1.4). Adicionalmente, um nitrogênio doador de uma histidina e um carboxilato monodentado de glutamato são ligados a cada ferro. A esfera de coordenação de um dos íons ferro é saturada por um carboxilato de um Glu, enquanto que o outro exibe uma molécula de água como sexto ligante⁽¹⁾.

No ciclo de reação (Figura 1.5), a forma reduzida da MMOH reage rapidamente com O₂ para formar um intermediário peroxo (composto P). Nesse

composto, de acordo com estudos espectroscópicos, ambos os átomos de oxigênio são ligados simetricamente aos íons ferro. A espécie peroxo rapidamente se converte em um composto que consiste em um centro $\text{Fe}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$ antiferromagneticamente acoplado. Esta espécie é proposta como sendo a espécie reativa (composto Q). No ciclo catalítico também participa a enzima ribonucleotídeo redutase, mas apenas um intermediário foi identificado. Somente as estruturas das formas oxidadas e reduzidas da MMOh são normalmente utilizadas para estes estudos mecanísticos. A exata estrutura dos intermediários é ainda desconhecida e o mecanismo ainda está em discussão^(1, 4, 18).

FIGURA 1.5: CICLO CATALÍTICO PROPOSTO PARA AS MMO^(1, 4, 18).



O desejo de elucidar a extraordinária química destas proteínas tem levado a muitos esforços para preparar complexos de ferro que reproduzam tanto a estrutura

quanto a função das metaloproteínas, para que se possa avançar no entendimento do funcionamento das proteínas ⁽⁵⁾.

Dentre os complexos modelo que têm sido testados estão complexos mono e binucleares de ferro, sendo que ações catalíticas foram observadas para as duas nuclearidades. Com relação aos ligantes têm sido utilizados ligantes tri- e tetradentados que permitam o controle sobre a esfera de coordenação do metal e, ao mesmo tempo, deixem algumas posições lábeis para a interação do catalisador com o agente oxidante doador de oxigênio para a formação da espécie catalítica ativa.

Os sistemas modelo de maior relevância biológica utilizam oxigênio molecular e uma fonte de elétrons que executaria uma ativação redutiva do oxigênio para oxidação do substrato ⁽⁴⁾. O desenvolvimento de sistemas e a criação de outros catalisadores para a oxidação de hidrocarbonetos que possam levar a reações enantioespecíficas são o desafio para os próximos anos.

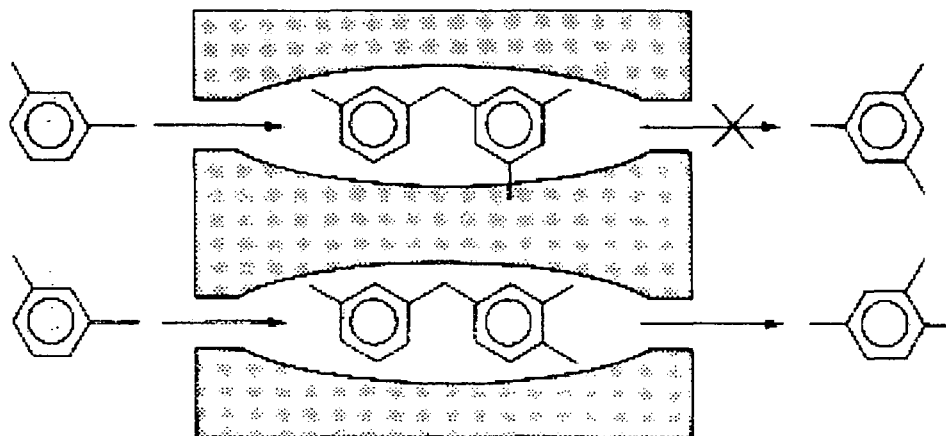
1.4- Encapsulamento de Metalocomplexos em Zeólita NaY

Os mais abundantes, ativos e seletivos catalisadores na natureza são as enzimas. Sua atividade, entretanto, é restrita a variações de temperatura e diferentes solventes. Compostos-modelo que reproduzam, ou tenham alguma semelhança com o sítio ativo de metaloproteínas, têm sido colocado dentro de matrizes que possuam estabilidade a variações de temperatura e um grande espectro de solventes.

No caso de matrizes inorgânicas, as zeólitas são normalmente escolhidas porque o diâmetro e a geometria dos poros introduzem uma condição de seletividade nas reações⁽¹⁹⁾, como apresentado na Figura 1.6. Somente moléculas

com dimensões menores que o tamanho dos poros podem entrar e reagir com a espécie catalítica. Somente produtos com a dimensão apropriada podem difundir-se pelos poros e sair da zeólita⁽²⁰⁾.

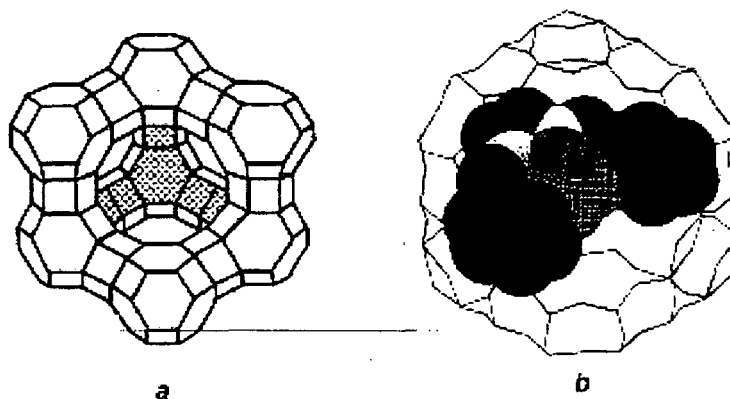
FIGURA 1.6: ESQUEMA PARA DEMONSTRAÇÃO DA SELETIVIDADE DOS POROS DA ZEÓLITA.



Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos que contém cátions de metais alcalinos ou alcalino terrosos em sua composição. As unidades primárias das zeólitas são tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados através de uma ponte de oxigênio compartilhado. Ligações silício-oxigênio são eletronicamente neutras quando em uma rede tridimensional como no quartzo, SiO_2 . A substituição do Si(IV) pelo Al(III) na estrutura cria um desequilíbrio eletrônico, e para preservar a neutralidade eletrônica cada tetraedro $[\text{AlO}_4]^{5-}$ necessita de uma carga positiva⁽²⁰⁾.

As zeólitas têm um sistema regular de poros com diâmetros que variam de 0,4 a 1,3 nm. O sistema de poros pode ser uni, bi ou tridimensional (Figura 1.7), e por serem bem definidos, capacitam as zeólitas a reconhecer, discriminar e organizar moléculas, com precisão de 0,1 nm⁽²¹⁾.

FIGURA 1.7: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA ZEÓLITA NAY. (a) ARQUITETURA DOS POROS; (b) SUPERCAVIDADE DA ZEÓLITA COM COMPLEXOS METÁLICOS ENCAPSULADOS⁽²²⁾



O uso de complexos de metais de transição, encapsulados em zeólitas, como catalisadores para reações de oxirredução tem se ampliado nos últimos anos. O encapsulamento de metalocomplexos em cavidades zeolíticas pode ser obtido através de três estratégias básicas: (a) a síntese do ligante dentro da cavidade zeolítica que já contém o íon metálico; (b) a difusão do ligante através dos poros da zeólita com sua coordenação ao metal intracavidade⁽²³⁾ (quando o complexo é formado, no entanto, ele não é capaz de difundir-se pelo sistema de poros, ficando preso, como no caso de um barco construído dentro de uma garrafa⁽²⁴⁾); (c) a síntese da zeólita ao redor do metalocomplexo (para a utilização deste método é necessário que o complexo metálico seja estável às condições de síntese da zeólita (pH e temperaturas elevados))⁽²⁵⁾.

A imobilização de metalocomplexos em zeólitas, e outros suportes inorgânicos (sílica-gel, argilas e sílica-gel modificadas), e o estudo da atividade catalítica dos sistemas imobilizados, têm sido realizadas com 4 finalidades: (a) evitar aproximações indesejáveis entre espécies catalíticas ativadas e não-ativadas, o que poderia levar a outras reações; (b) criar a possibilidade de reutilização do catalisador, tornando o material economicamente viável; (c) produzir materiais que

possam atuar como catalisadores seletivos e (d) promover estudos comparativos da ação catalítica do metalocomplexo imobilizado em suportes com sua ação em meio homogêneo, buscando a compreensão dos fatores que afetam a diferença de seu comportamento⁽²⁴⁾.

Complexos imobilizados em zeólitas são de grande interesse porque o complexo metálico imita o papel do sítio ativo, e a estrutura da zeólita presumivelmente substitui a vizinhança da proteína. Tem sido encontrado que a atividade catalítica intrínseca de complexos metal acetato, ftalocianinas e complexos de bases de Schiff encapsulados em zeólitas tiveram contribuição significativa na oxidação seletiva de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, na hidroxilação de fenóis, epoxidação de olefinas, oxialogenação de compostos aromáticos e decomposição de H_2O_2 e hidroperóxido de t-butila⁽²⁶⁾.

2- OBJETIVOS

2.1- Obtenção de compostos de ferro com o ligante (2-hidroxibenzil) (2-metilpiridil) amina (Hbpa), que apresentem nuclearidades diferentes em função de diferentes rotas de síntese, e que possam auxiliar no estudo das metaloproteínas através de informações que auxiliem na compreensão da relação entre estrutura e propriedades.

2.2- Imobilização destes compostos em zeólita NaY, para testar a atividade catalítica.

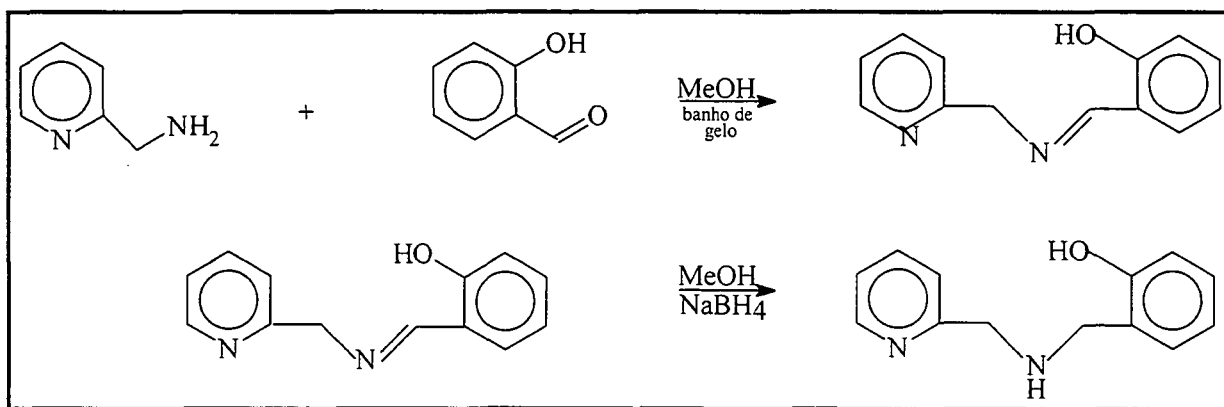
2.3- Estudo da atividade catalítica (homogênea e heterogênea) destes compostos frente a oxidação de substratos orgânicos e hidrólise de fosfatos.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Síntese do ligante (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina, Hbpa

O ligante Hbpa foi sintetizado por uma reação de condensação de 2-(aminometil)piridina e aldeído salicílico, seguida pela redução com NaBH_4 em metanol, segundo a rota descrita na literatura^(27, 28, 29), a qual está apresentada no Esquema 3.1, abaixo.

ESQUEMA 3.1: ROTA SINTÉTICA DO HBPA

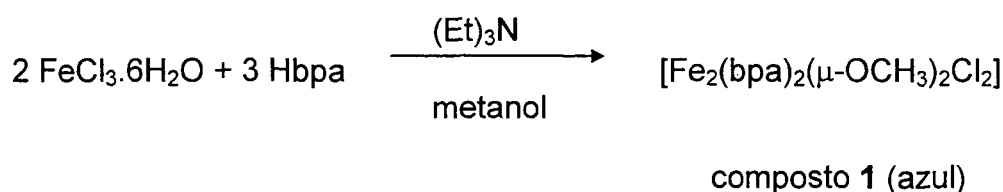


Em 50 mL de metanol (P.A) foram misturados, sob agitação magnética e banho de gelo, 8,65 g (80 mmol) de 2-amino metil piridina (Merck) com 9,77 g (80 mmol) de aldeído salicílico (Merck). Após 1 hora de reação adicionou-se 3,03 g (80 mmol) de boroidreto de sódio (Synt). Foi obtida uma solução amarelada, a qual teve seu volume reduzido em rotoevaporador.

O óleo obtido após a redução de volume, foi extraído com 50 mL de clorofórmio (P.A), lavado 3 vezes em funil de separação com volumes iguais de 200 mL de solução brine (solução aquosa de cloreto de sódio e bicarbonato de sódio), e seco com sulfato de magnésio (Vetec). O volume da fase orgânica foi reduzido em rotoevaporador até a obtenção de um óleo, ao qual foi adicionado éter de petróleo

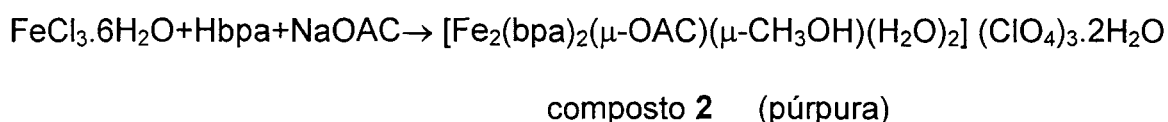
(P.A). Após alguns dias formaram-se na solução cristais amarelo claro, que foram filtrados e secos ao ar.

3.2- Síntese do composto 1 de ferro com o ligante Hbpa:



Em um béquer, o ligante Hbpa (0,214 g - 1mmol) foi dissolvido em 20 mL de metanol (P.A), sob agitação magnética. Adicionou-se à solução 6 gotas de trietilamina (Synt) (1 mmol), e cloreto férrico (Vetec) (0,18 g - 0,7mmol). Observou-se o aparecimento de uma intensa coloração azul e a precipitação de um sólido escuro cristalino. O sólido obtido foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com éter etílico (P.A) para facilitar a secagem. Observou-se no filtrado a formação de cristais azuis que foram coletados e analisados por difração de raios X para a resolução da sua estrutura.

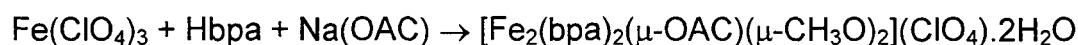
3.3- Síntese do composto 2 de ferro com o ligante Hbpa:



O ligante (0,214 g - 1mmol) foi dissolvido em metanol (P.A) (40 mL), sob agitação magnética, em um béquer. Em seguida foi adicionado 0,136 g (1mmol) de acetato de sódio anidro (Merck) e 0,270 g (1mmol) de cloreto férrico hexaidratado (Vetec). Após a adição do composto de ferro a solução púrpura formada foi mantida

sob agitação, à temperatura ambiente, por cerca de 5 minutos e em seguida a solução foi deixada em repouso para formação de precipitado. Após algumas semanas sem observar a formação de precipitado, adicionou-se perclorato de sódio (Merck) para que atuasse como contra-íon. Ocorreu, então, a precipitação de um sólido púrpura que foi separado por filtração e seco ao ar.

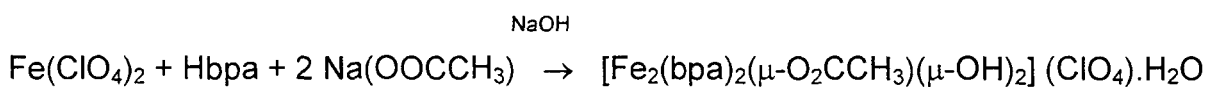
3.4- Síntese do composto 3 de ferro com o ligante Hbpa:



composto 3 púrpura

Em um béquer, foi dissolvido 0,642 g (3 mmol) de Hbpa em metanol (P.A), sob agitação magnética. Foi adicionado 0,52 g (4 mmol) de acetato de sódio (Merck) e 1,06 g (3 mmol) de perclorato férrico. A solução ficou inicialmente com coloração azul, depois de alguns minutos sob agitação tornou-se púrpura. Ocorreu a formação de um sólido escuro, que foi filtrado e seco ao ar.

3.5- Síntese do composto 4 de ferro com o ligante Hbpa



composto 4 púrpura

Em uma solução etanólica de Hbpa (0,428 g, 2 mmol) foram adicionadas algumas gotas de uma solução de NaOH (1 mol/L) até pH 12, para desprotonação do ligante, 0,52 g (4 mmol) de acetato de sódio (Merck), e 0,764 g (2 mmol) de perclorato ferroso. Este procedimento foi realizado sob atmosfera de argônio. Inicialmente a solução se apresentava de cor castanho e após 30 minutos de

agitação tornou-se púrpura. Depois de alguns dias, formou-se, um sólido pastoso, que foi lavado com éter etílico (P.A) para facilitar a secagem.

3.6- Encapsulamento de complexos de ferro em zeólita NaY com o ligante Hbpa.

A zeólita utilizada nas reações contendo 3,4% de íons FeIII (m/m) foi previamente obtida por troca iônica por Cláudia Regina Xavier⁽²¹⁾.

Foram realizados procedimentos em 4 proporções diferentes de reagentes em quantidade de matéria.

3.6.1- Proporções: 1 : 1 (íons Fe^{3+} : Hbpa) - solvente: metanol

3.6.2- 1 : 2 (íons Fe^{3+} : Hbpa)- solvente: metanol

3.6.3- 1 : 5 (íons Fe^{3+} : Hbpa)- solvente: metanol

3.6.4- 1 : 2 (íons Fe^{3+} : Hbpa)- solvente: tolueno

Obs.: Usaram-se proporções diferentes com o objetivo de aumentar a quantidade de ligante coordenado ao ferro. A substituição de metanol por tolueno foi feita para proporcionar condições mais energéticas de síntese.

Para todas as proporções em metanol e para a síntese em tolueno usou-se o mesmo procedimento como descrito abaixo.

Em um balão de fundo chato o ligante Hbpa foi dissolvido em 40 mL do solvente (metanol ou tolueno). A solução foi aquecida, sob agitação magnética, até refluxo, sendo então adicionada a Fe-zeólita. A suspensão ficou com tonalidade esverdeada após alguns minutos de reação. Após duas horas de refluxo, a reação foi interrompida e a suspensão foi deixada em repouso para decantação do sólido, que foi separado por filtração e lavado com metanol. O filtrado apresentava

coloração púrpura. O sólido cinza obtido foi seco em estufa a 50°C por 48h, e uma parte foi separada para análises. A seguir o sólido foi submetido à lavagem em extrator Soxhlet por duas horas com metanol e duas horas com diclorometano. O metanol foi utilizado para remover o excesso de ligante somente aderido à superfície da zeólita. O diclorometano por sua característica de solubilizar bem os complexos homogêneos já sintetizados, foi usado para solubilizar e remover o complexo aderido à superfície da zeólita. Nesta etapa os solventes utilizados na lavagem não apresentaram coloração nenhuma, indicando que tanto o complexo quanto o ligante não foram extraídos da zeólita. O sólido foi filtrado e seco, e uma parcela foi reservada para análises.

O sólido foi ainda submetido a uma lavagem com NaCl 0,1 mol/L, para que fosse verificado se o complexo formado na cavidade zeolítica sairia na troca iônica com íons sódio. O sólido foi colocado sob agitação magnética com a solução, por aproximadamente duas horas, centrifugado e o sobrenadante recolhido quantitativamente. Esta lavagem foi realizada até que o sobrenadante não apresentasse mais nenhuma coloração púrpura referente ao complexo. O sólido foi lavado com água deionizada e retornou à cor original do sólido Fe-zeólita depois de seco em estufa (50°C) por 48h, e foi enviado para análises.

3.7- Síntese do complexo de ferro com o ligante Hbpa em solução e sua posterior imobilização em zeólita pura

O ligante Hbpa (0,214 g , ~1 mmol) foi dissolvido em 25 mL de metanol, em um balão de fundo redondo. Adicionou-se à solução 0,27 g (1 mmol) de cloreto férrico e durante a sua adição observou-se o desenvolvimento de cor azul intensa e a precipitação de um sólido azul escuro, o qual foi filtrado e seco ao ar. Este

procedimento foi repetido e na repetição usou-se as mesmas massas de cloreto férrico e do ligante Hbpa já apresentadas sem, no entanto, observar a precipitação relatada. Zeólita (0,5 g) foi adicionada à mistura de reação e o sistema foi deixado sob refluxo a 80°C, por 18 horas, obtendo-se um sólido azul claro, do qual uma parte foi reservada para análises de CHN e absorção atômica. O sólido restante foi lavado em extrator Soxhlet por 13h em diclorometano, onde não se observou mudança de coloração do solvente. Após a lavagem outra amostra do sólido foi separada para análises. Em seguida foi feita a lavagem com solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L (como já descrito no item 3.6). Após 5 lavagens o sobrenadante não apresentava mais cor, e o sólido ficou azul claro, cor diferente da zeólita pura desmetalada (branca). O sólido foi filtrado e enviado para análises.

3.8- Encapsulamento de complexos de cobre em zeólita NaY com o ligante Hbpa (Proporção 1 de Cu^{2+} : 1 de Hbpa)

O sólido de Cu-zeólita utilizado possuía uma proporção de Cu de 3,77% (m/m) e também foi previamente obtida por troca iônica por Cláudia Regina Xavier⁽²¹⁾.

Em um balão de fundo chato o ligante Hbpa foi dissolvido em 40 mL de metanol, sob agitação magnética. Foi aquecido até refluxo, sendo então adicionada a Cu-zeólita (0,5 g). A suspensão ficou com tonalidade azulada após alguns minutos de reação. Após duas horas de refluxo, a reação foi interrompida e a suspensão foi deixada em repouso para decantação do sólido, que foi separado por filtração e lavado com metanol. O filtrado apresentava coloração azul claro. O sólido obtido foi seco em estufa a 50°C por 48h, e uma parte foi separada para análises. O sólido restante foi submetido a lavagem em extrator Soxhlet por duas horas com metanol e

duas horas com acetonitrila. O metanol foi utilizado para remover o excesso de ligante que pudesse estar somente aderido à superfície da zeólita e a acetonitrila para remover o complexo, visto que o complexo formado e aderido externamente ao poro da zeólita é muito solúvel neste solvente. Nesta etapa os solventes não apresentaram coloração nenhuma, indicando que tanto o complexo quanto o ligante não foram extraídos da zeólita. O sólido foi filtrado e seco, e uma parcela foi reservada para análises. O sólido restante foi ainda submetido a uma lavagem com NaCl 0,1 mol/L, para que fosse verificada a capacidade de retenção do complexo na zeólita. O sólido foi colocado sob agitação magnética em solução de NaCl, por aproximadamente duas horas. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante retirado. Este processo de lavagem e centrifugação foi realizado até que o sobrenadante não apresentasse mais nenhuma coloração azulada referente ao complexo. Após todas as lavagens com solução de NaCl, e depois de seco em estufa (50°C) por 48h, o sólido voltou à cor de zeólita pura desmetalada. O sólido foi enviado para análises.

As proporções de reagentes utilizados e colorações dos sólidos obtidos após a reação de imobilização na zeólita estão apresentados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: CONDIÇÕES DE SÍNTESE DOS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA.

Síntese	Proporção		Solvente	Tempo (h)	Cor do Sólido
3.6.1	1Fe ³⁺ :1Hbpa	Zeólita com Fe ³⁺ 3,7%	Metanol	2	Cinza
3.6.2	1Fe ³⁺ :2Hbpa		Metanol	2	Cinza
3.6.4	1Fe ³⁺ :2Hbpa		Tolueno	18	Azul
3.7	1Fe ³⁺ :2Hbpa	Zeólita pura	Metanol	18	Azul
3.8	1Cu ²⁺ :1Hbpa	Zeólita com Cu ²⁺ 3,8%	Metanol	2	Azul claro

3.9- Síntese do substrato bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato para ser usado nos testes de reatividade de hidrólise de fosfatos.

Em banho de gelo, foi dissolvido 2,76 g (15 mmol) de dinitrofenol (Merck) em 30 mL de acetonitrila (P.A). Foi adicionado 2,5 mL (30 mmol) de piridina (Synt) e, em seguida 0,5 mL (5 mmol) de oxicloreto de fósforo (POCl_3 , Merck) previamente destilado. A mistura foi agitada por 10 minutos e colocado 200 mL de água gelada. Observou-se a formação de um sólido muito fino e um óleo. O volume da mistura foi reduzido em rotoevaporador até que se formasse um óleo denso no fundo do balão. Este óleo foi dissolvido em uma mistura 1:1 acetona:éter etílico (P.A) e observou-se a formação de um sólido amarelo claro. O sólido foi filtrado e seco ao ar, sendo que seu ponto de fusão determinado é igual a 158-159°C. Esse valor foi muito próximo ao encontrado na literatura (159-160°C)⁽³⁰⁾.

3.10- Estudo de reatividade dos compostos 1 e 2 frente a peróxido de hidrogênio.

3.10.1- Acompanhamento por espectroscopia eletrônica

Foram preparadas soluções dos compostos 1 e 2, em acetonitrila nas concentrações $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L e $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, respectivamente. As soluções (8 mL) foram transferidas para uma cubeta de quartzo de 25 mL que foi fechada com uma tampa. Soluções de várias concentrações de peróxido de hidrogênio foram preparadas em acetonitrila a partir de uma solução comercial de concentração 30% (Aldrich) previamente padronizada segundo método descrito⁽³¹⁾. As soluções foram

preparadas para que após a adição de 2 mL da solução de peróxido, uma relação de a quantidade de matéria de 1:20 entre os compostos **1** ou **2** e o peróxido fosse atingida (detalhes dos cálculos são apresentados no Apêndice I). Os volumes da solução de peróxido de hidrogênio (50-100 μL) foram adicionados à célula de quartzo com uma bureta de pistão (E274 METHROM AG HERISAU). A cada novo volume adicionado a solução foi agitada manualmente sendo depois registrados os espectros eletrônicos.

3.10.2- Acompanhamento por voltametria cíclica

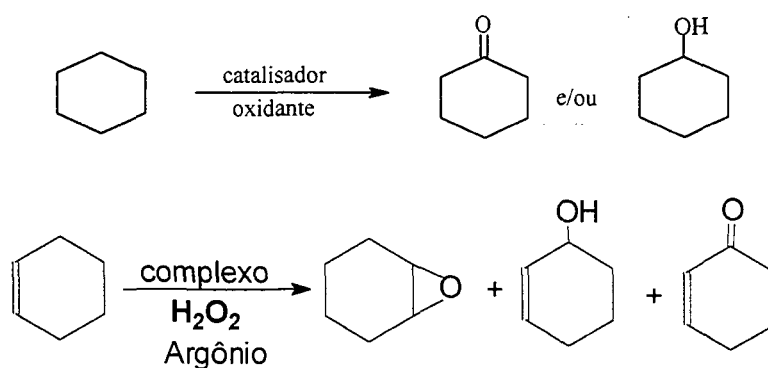
Foram preparadas soluções dos compostos **1** e **2** com concentrações da ordem de 10^{-3} mol/L para os dois compostos. Volumes de 10 mL destas soluções foram colocadas na célula eletrolítica, onde foi adicionado hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (TBAPF_6 - Aldrich) como eletrólito suporte (0,1 mol/L). Aos poucos foram sendo adicionadas volumes de 100-200 μL das soluções de H_2O_2 (detalhes dos cálculos para a preparação das soluções de H_2O_2 são apresentadas no Apêndice I), com uma bureta de pistão de forma a obter as proporções de 1:1 a 1:20 do composto **1** ou **2**: H_2O_2 . Foram feitas varreduras em velocidades de 100 e 400 mV/s, utilizando eletrodos de platina e de carbono vítreo, em várias faixas de potencial.

Os procedimentos descritos no item 3.10.1 e 3.10.2 para os compostos **1** e **2** e peróxido de hidrogênio foram repetidos com o composto **4** frente à adição de soluções de ácido clorídrico.

3.11- Estudo da ação catalítica dos compostos obtidos frente à reação de oxidação de alcanos e alcenos

A ação catalítica dos compostos **1** e **2** e dos compostos imobilizados em zeólita foi investigada nas reações de oxidação apresentadas no Esquema 3.2:

ESQUEMA 3.2: REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO E CICLOEXENO.



3.11.1- Catálise heterogênea usando os compostos imobilizados em zeólita NaY.

Substrato: cicloexano.

Doadores de oxigênio: peróxido de hidrogênio (30% padronizado antes das reações) e iodosobenzeno (86% de pureza).

Solvente: acetonitrila ou a mistura diclorometano/acetonitrila.

Em um frasco de reação de 1,5 mL foram adicionadas uma massa de 0,004 g de zeólita contendo o complexo de ferro imobilizado (amostras 3.6.1 e 3.6.4), solvente num pequeno volume aproximado de 50 μ L do solvente e cicloexano (volume variado para as diferentes reações). A mistura foi desaerada com argônio por 15 minutos e em seguida foram colocados volumes variados do doador de oxigênio (H_2O_2 ou iodosobenzeno), sendo o volume completado para 500 μ L com o

solvente da reação. A mistura reacional foi deixada em banho de gelo sob agitação magnética em ausência de luz por tempo controlado. O catalisador foi separado por centrifugação e o sobrenadante armazenado. O sólido lavado foi com porções de 200 μ L de solvente e o sobrenadante separado novamente por centrifugação. Esse processo se repetiu até que o volume de extrato mais os sobrenadantes completassem um balão volumétrico de 2 mL. Da solução obtida foram separados 500 μ L e misturados 5 μ L da solução do padrão interno (octanol), sendo esta mistura analisada por cromatografia gasosa.

3.11.2- Catálise homogênea usando os compostos 1 e 2

Substratos: cicloexano e cicloexeno.

Doadores de oxigênio: peróxido de hidrogênio (30% padronizado antes das reações).

Solventes: acetonitrila e/ou diclorometano.

Em um frasco de reação de 1,5 mL, foi colocada uma massa conhecida do complexo (compostos **1** e **2**) (valores utilizados para se atingir as proporções desejadas de catalisador e oxidante são apresentados na Tabela 4.12 do Capítulo 4). O sólido foi deixado sob atmosfera de argônio por 5 minutos, sendo então colocados o solvente (para dissolução do complexo), o substrato e a solução do doador de oxigênio (todos em quantidades variadas para atingir as proporções desejadas). As reações foram efetuadas em banho de gelo sob agitação magnética e ausência de luz para evitar o desproporcionamento do doador de oxigênio. O volume total do meio foi de aproximadamente 500 μ L.

Ao final da reação foi retirada uma alíquota de 150 μL da solução, a qual foi diluída com acetonitrila em um balão volumétrico de 1 mL. Desta solução foram retirados 500 μL , ao qual foi adicionado um volume conhecido do padrão interno (octanol) e a mistura foi analisada por cromatografia gasosa.

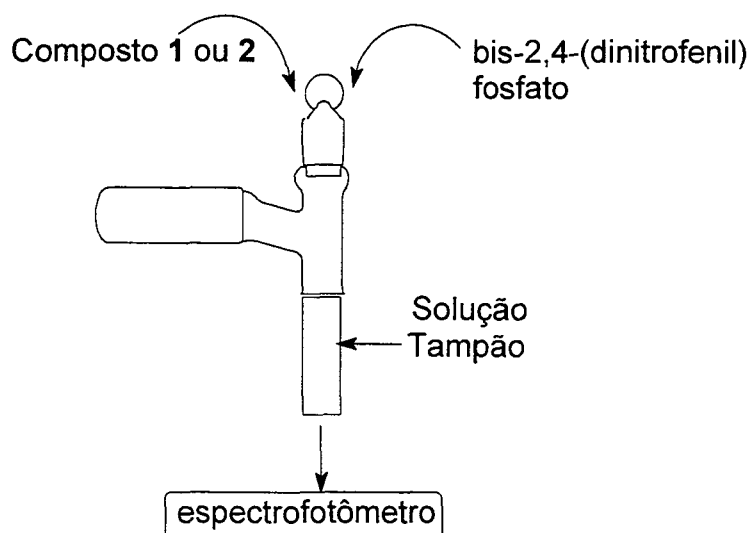
3.12- Estudo da ação catalítica dos compostos 1 e 2 frente à hidrólise de fosfatos.

Com o objetivo de testar a ação catalítica dos compostos **1** e **2** como modelos das enzimas fosfatases foi feito um estudo de sua ação catalítica frente à hidrólise de fosfatos. A hidrólise do fosfato bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) foi acompanhada por espectroscopia no UV-vis com a temperatura controlada em 25°C.

Foram preparadas soluções do composto bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) em acetona ($1,0 \times 10^{-2}$ mol/L), e dos compostos **1** e **2** ($2,5 \times 10^{-3}$ mol/L), em acetonitrila. Antes dos testes iniciarem foram determinados os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) para o produto formado (dinitrofenol) em todos os pH's utilizados, além da determinação do k_{obs} da reação não-catalisada em pH 7,0. O experimento foi realizado utilizando tampões Hepes (ácido N-[2-hidroxietil]piperazina-N'-[2-etanosulfônico]) pH 7,0 e 8,0, Mes (ácido 2-[morfolino]etanosulfônico) pH 4,15, 5,3 e 6,02 e CHES (ácido 2-[N-cicloexilamino]etanosulfônico) pH 9,03 como solventes, e a força iônica foi mantida em 0,01 mol/L pela adição de nitrato de sódio. Após a adição de quantidades variadas das soluções do substrato, esperou-se 10 minutos para que ocorresse toda a hidrólise não catalisada do fosfato. Adicionou-se então o catalisador de forma a se obter as concentrações desejadas (Apêndice II). A hidrólise foi acompanhada pelo aumento da banda em 400 nm, característica de 2,4-dinitrofenol, o qual é o produto

de hidrólise do fosfato. O experimento foi conduzido em uma cubeta fechada como mostrado na Figura 3.1. Foi calculado o k_{obs} da reação, lançando os dados em um gráfico de $\ln (A_{m\acute{a}x}-A)$ versus tempo^(15, 32) (Apêndice III).

FIGURA 3.1: CUBETA FECHADA UTILIZADA PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE.



3.13- Caracterização dos compostos de coordenação e dos sólidos imobilizados em zeólitas obtidos.

3.13.1- Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Para registrar os espectros eletrônicos dos compostos obtidos, e o acompanhamento da cinética de hidrólise do bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato, foi utilizado um espectrofotômetro Hewlett Packard-8452A- Diode Array, abrangendo a região de 190-820 nm. Para as amostras preparadas em solução, foram utilizados como solventes acetonitrila (Aldrich), diclorometano (Aldrich), acetona (Synt) e os tampões já citados no item 3.12. Foram utilizadas células de quartzo de 1,0 cm e 0,5 cm. Para as análises dos sólidos zeolíticos, uma certa quantidade de amostra foi macerado

vigorosamente com óleo nujol em almofariz. O líquido foi pressionado entre duas placas de quartzo e analisado.

3.13.1a- Determinação da absorvidade molar

Foram obtidos espectros quantitativos das soluções dos compostos (concentração inicial de cerca de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L) em várias diluições da solução inicial dentro da faixa de absorvância de 0,2 a 0,8. A conversão dos dados obtidos de absorvância em absorvidade molar foram feitos através de um gráfico de absorvância vs. concentração, no qual o coeficiente angular da reta era a absorvidade molar de acordo com a Lei de Lambert-Beer, dada pela equação 3.1.

$$\epsilon = A/c.b \quad \text{Equação 3.1}$$

onde: ϵ = absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c = concentração da amostra ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

b = caminho ótico (cm)

A = absorvância

3.13.2- Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos obtidos foram realizados em um Espectrofotômetro de FTIR- BOMEM. Os espectros foram registrados em pastilha de KBr (Aldrich).

As amostras foram preparadas pela mistura de 2,0g de brometo de potássio seco e cerca de 0,5% do composto a ser analisado. Após a homogenização da mistura em almofariz de ágata, o sólido foi prensado (prensa hidráulica- TOOLS PHT

15) por 10 minutos a 10 toneladas. Como amostra de referência foi utilizado KBr puro.

3.13.3- Ressonância paramagnética eletrônica- RPE

As análises foram realizadas em um espectrômetro de RPE Bruker ESP300E, operando em banda X.

Para análises em solução foi dissolvido cerca de 10 mg do composto a ser analisado em solvente apropriado. A solução foi transferida para um tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno.

Para as análises feitas em estado sólido, os compostos foram colocados diretamente no tubo de RPE.

Para as análises à baixa temperatura (77 K), os tubos contendo as amostras (sólidas ou em solução) foram primeiramente ambientados em um recipiente com nitrogênio líquido, sendo então transferidos para um frasco Dewar (Suprasil), apropriado para as análises dentro da cavidade do espectrômetro.

3.13.4- Voltametria cíclica

As análises foram feitas em um potenciostato/galvanostato PAR 273 EG&G Princeton Applied Research.

Para as análises eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade de 40 mL e três eletrodos.

Como eletrodo de referência foi utilizado um sistema de eletrodo de fio de prata com cloreto de prata eletro-depositado, encerrado em um tubo de vidro preenchido com solução de KCl (Biotec) 1,0 mol/L. Seu contato com a solução externa foi feito através de um fio de platina soldado em sua extremidade inferior.

Como eletrodo de trabalho foram utilizados um eletrodo de carbono vítreo (Bioanalytical) ou um eletrodo de platina. O contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina.

As soluções para a análise foram preparadas, com concentrações em torno de 10^{-3} mol/L, pela dissolução do sólido em acetonitrila (Aldrich) ou diclorometano (Aldrich) e colocadas na célula. O eletrólito suporte usado foi hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆ Aldrich), sendo que sua concentração na solução de análise foi de 0,1 mol/L.

Para todas as amostras a solução foi desaerada com gás nitrogênio (White Martins) por 5 minutos.

3.13.5- Análises elementares- C, H e N

As análises elementares foram realizadas em um aparelho PERKIN ELMER 240C, no Instituto Tecnológico Central de Pesquisa e Desenvolvimento LACTEC, para determinar os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos.

Os resultados destas análises são expressos em % dos elementos C, H e N em massa.

3.13.6- Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

As análises de absorção atômica foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN ELMER 4100- 1319 no LacTec.

Para os sólidos imobilizados em zeólita foi feita uma digestão de uma massa conhecida do sólido, em ácido fluorídrico concentrado (2 mL). Essa solução foi colocada em balão volumétrico de plástico de 25 mL e o volume aferido com água.

Para os compostos não imobilizados foi feita uma digestão de uma quantidade conhecida do composto em ácido nítrico concentrado e a solução foi transferida para um balão volumétrico (10 mL) e o volume aferido com água.

3.13.7- *Análise Térmica- TG e DSC*

As medidas de análise térmica (Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varreduras Simultâneas) dos sólidos zeolíticos e dos complexos foram realizadas em um equipamento de análise térmica NETZSCH- STA 409 EP. Foi feito o aquecimento das amostras (2-14 mg) sob atmosfera estática de ar, com velocidade de 5°C por minuto de 20 a 950°C, em cadinho de Al₂O₃ de 0,25 mL.

3.13.8- *Espectrometria de massa*

As análises foram feitas em um cromatógrafo gasoso com detector de massa Finingham no LACTEC. A rampa de aquecimento utilizada no cromatógrafo foi:

Temperatura Inicial (TI) = 70°C por 1 minuto,

Rampa de Aquecimento (RA) = 7°C/min,

Temperatura Final (TF) = 200°C por 3 minutos

3.13.9- *Cromatografia gasosa*

Os produtos das reações de oxidação foram analisados em cromatógrafo SHIMADZU CG-14B acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Foram injetados volumes conhecidos de amostra na coluna CARBOWAX utilizando a rampa de aquecimento:

Temperatura Inicial (TI) = 70°C por 1 minuto,

Rampa de Aquecimento (RA) = 7°C/min,

Temperatura Final (TF) = 200°C por 3 minutos. E detector por ionização de chama.

Para a quantificação dos produtos foi utilizada uma relação entre as medidas de áreas dos produtos da reação e do padrão (n-octanol) e suas massas correspondentes. Esta relação foi baseada em uma curva de calibração previamente obtida (Apêndice IV). Cada amostra foi analisada em triplicata.

3.13.10- Condutividade

Foram preparadas soluções em acetonitrila de concentrações entre 10^{-4} e 10^{-3} mol/L dos compostos **1**, **3** e **4** e em diclorometano para o composto **2**. Em seguida foi feita a medida em condutivímetro DIGIMED DM 31. O equipamento foi previamente calibrado com uma solução de KCl 0,1 mol/L.

3.13.11- Magnetoquímica

As medidas de susceptibilidade magnética molar (χ_M) para o composto **2** foram realizadas e ajustadas pelo Dr. Cláudio Nazari Verani no Max Planck Institut für Strahlenchemie em Mülheim/Ruhr, na Alemanha. O experimento foi realizado na faixa de temperatura de 2 a 295 K em um magnetômetro MPMS Quantum Design SQUID.

3.13.12- Difração de Raios X

Os dados de difração de raios X foram coletados em um difratômetro Enraf-Nonius CAD4 ou em um sistema smart Siemens e resolvido pelo Dr. Th.

Weyhermüller e Frau H. Schucht no Max Planck Intitut für Strahlenchemie em Mülheim/Ruhr, na Alemanha. A fonte de raios X usada foi Mo-K α com $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Os dados foram coletados pelo método $2\theta-\omega$ ($3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$) e corrigidos por efeitos de polarização de Lorenz.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos e subsequente técnicas de diferença Fourier, e anisotropicamente refinada por full-matrix least-squares em F^2 com o programa SHELXTL PLUS. Os átomos de hidrogênio foram incluídos pela posição calculada com $U < 0,08 \text{ \AA}$ no último ciclo de refinamento.

3.13.13- Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer, em amostra sólida, foram realizados e ajustados pelo Prof. Dr. Valderês Drago do Departamento de Física/CFM da UFSC, em um equipamento DuPont com fonte móvel de ^{57}Co em matriz de ródio.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização do Ligante Hbpa

O ligante Hbpa foi anteriormente sintetizado, caracterizado e reportado^(28, 29). Nessa etapa, o ligante Hbpa foi novamente sintetizado e analisado por espectroscopia de infravermelho para confirmar a sua obtenção.

4.1a- Espectroscopia de infravermelho.

Na Figura 4.1 é apresentado o espectro de infravermelho do ligante Hbpa. Na Tabela 4.1 estão relacionadas as atribuições mais importantes das bandas observadas. A presença de bandas características de amina, de grupos piridina e fenol confirma a condensação da amina ao aldeído. A ausência de banda em 1640 cm^{-1} , característica de estiramento C=N de iminas, confirma sua redução a amina. A banda em 1353 cm^{-1} serve de indicador da presença do fenol. O seu desaparecimento confirma a sua coordenação na forma desprotonada nos complexos obtidos.

FIGURA 4.1: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO LIGANTE HBPA.

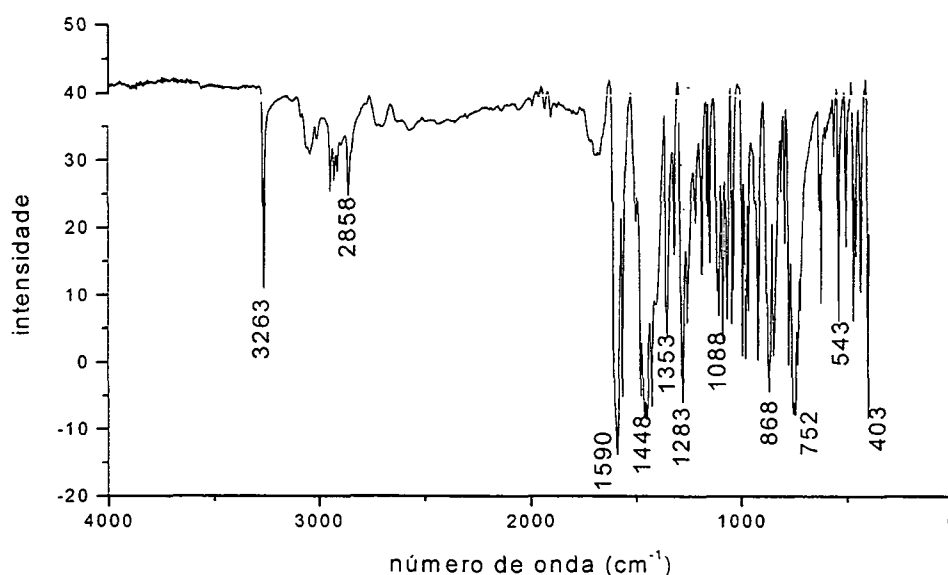
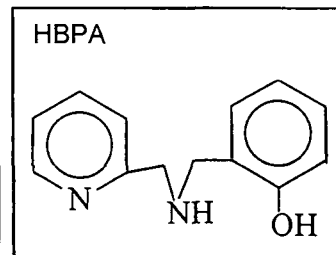


TABELA 4.1: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO HBPA

Atribuições	Nº de Onda (cm ⁻¹)
ν N-H	3263
ν C-H de aromáticos	3052 e 3006
ν C-H (não aromáticos)	2858 e 2947
ν C=C e ν C=N (Ar)	1590 1454 1448 1565 1431
δ O-H do Fenol	1353
ν C-O do Fenol ou ν C-H da Piridina	1283 1275
δ C-H (Ar) e piridina	868 e 752

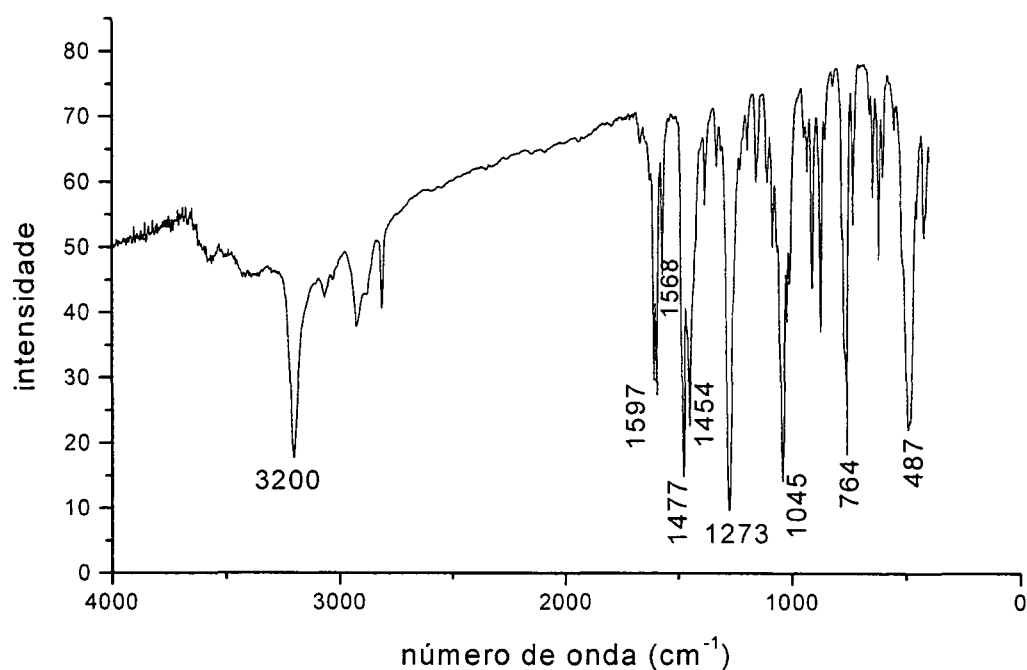


δ = deformação angular; ν = deformação axial (estiramento)

4.2- Caracterização do Composto 1 ([Fe₂(bpa)₂(μ -OCH₃)₂Cl₂]).CH₃OH

4.2a- Espectroscopia de infravermelho

FIGURA 4.2: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 1



Foram observadas bandas características do ligante e também as bandas adicionais, em 1045 e 487 cm^{-1} . A banda em 1045 cm^{-1} tem sido atribuída à deformação axial ν C-O de grupo metóxido atuando como ponte entre dois átomos metálicos⁽³³⁾. A banda em 487 cm^{-1} pode ser atribuída a ν Fe-O. Portanto a presença destas bandas excluem a possibilidade de formação de um composto mononuclear como era esperado pelas quantidades estequiométricas utilizadas na síntese.

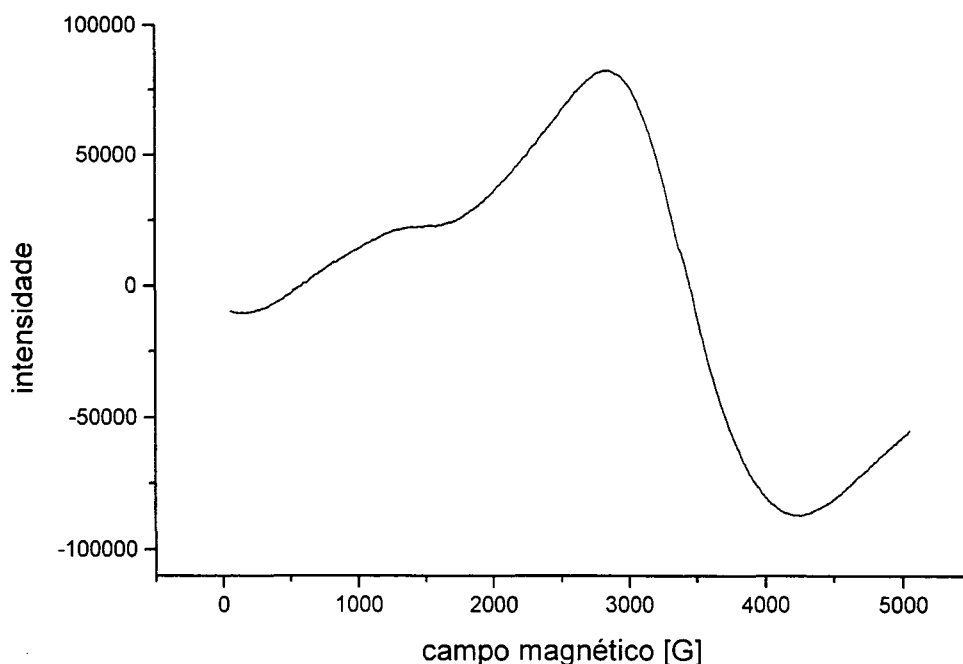
TABELA 4.2: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO.

Atribuições	número de onda (cm^{-1})
ν NH	3205
ν C=C ou C=N	1597 e 1477 1568 e 1454
ν CH piridina ou $\nu_{\text{C-O}}$ fenol	1273
ν C-O de metóxido como ponte	1045
δ CH piridina	764
ν Fe-O	487

δ = deformação angular; ν = deformação axial (estiramento)

4.2b- Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

FIGURA 4.3: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO 1 EM SÓLIDO A 77 K



Os espectros de RPE de pó do composto **1** à baixa temperatura (77 K) apresentam um sinal largo e intenso em $g = 2,0$ e um ombro em $g = 4,3$. O sinal em 2,0 é característico de espécies diméricas de Fe(III) com acoplamento spin-spin⁽³⁴⁾. O sinal em 4,3, característico de Fe(III) monomérico em spin alto com distorção rômica, é atribuído à presença de impurezas paramagnéticas, como observado também nas medidas magnéticas deste composto (0,4%).

4.2c- Análise elementar

Os valores de porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o composto **1**, são apresentados na Tabela 4.4 e a estrutura deste composto obtida através de difração de raios X está apresentada na Figura 4.4.

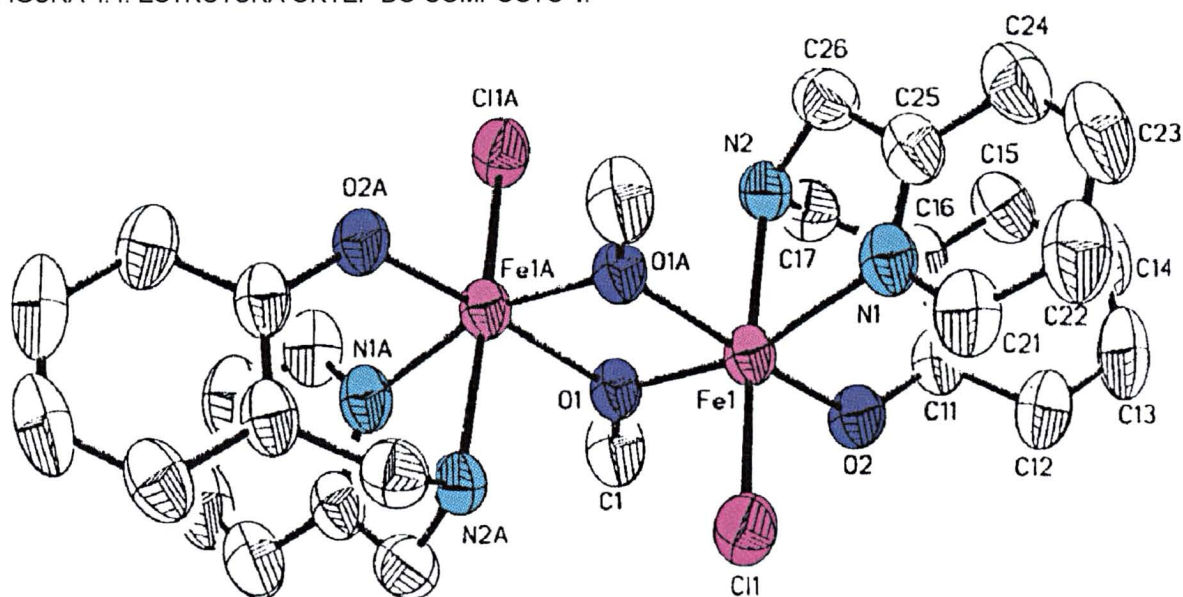
TABELA 4.3: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA O COMPOSTO 1.

RESULTADO	N (%)	C (%)	H (%)
experimental	8,2	49,9	4,89
calculada $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	7,98	49,6	5,2

Para o composto **1** a formulação proposta foi confirmada pela resolução da estrutura do composto por difração de raios X. As diferenças entre o valor experimental e o calculado indicam a presença de impurezas como foi confirmado pelas medidas de RPE e magnetoquímica.

4.2d- Difração de Raios X de Cristal

FIGURA 4.4: ESTRUTURA ORTEP DO COMPOSTO 1:



Para o composto **1**, sugerimos a formação de um composto binuclear baseado nas análises de infravermelho e elementar. A proposta foi confirmada pela resolução da estrutura por difração de raios X. Os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentados na Tabela 4.5. Os demais dados referentes à resolução da estrutura são apresentados no Apêndice V.

TABELA 4.4: PRINCIPAIS DISTÂNCIAS (Å) E ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°) OBTIDOS NA RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA DE RAIOS X DO COMPOSTO 1

Fe1-O2	1,9042 (16)	N2-Fe1-N1	76,34 (9)
Fe1-O1	1,9635 (16)	C26-N2-Fe1	111,69 (17)
Fe1-O1A	2,0354 (16)	C25-C26-N2	111,5 (2)
Fe1-N1	2,176 (2)	N1-C25-C26	116,7 (2)
Fe1-N2	2,206 (2)	Fe1-N1-C25	116,91 (19)
Fe1-Cl1	2,3571 (9)	Fe1-O2-C11	127,50 (17)
O1-Fe1-O1A	76,18 (7)	O2-C11-C16	120,9 (2)
O2-Fe1-O1	99,46 (7)	C11-C16-C17	119,1 (2)
O2-Fe1-N1	90,30 (8)	C16-C17-N2	112,0 (2)
O1A-Fe1-N1	92,45 (7)	C17-N2-Fe1	111,89 (16)
N2-Fe1-Cl1	171,23 (6)	N2-Fe1-O2	88,60 (8)
O2-Fe1-O1A	172,25 (7)	Fe1-O1-Fe1A	103,82 (7)
O1-Fe1-N1	162,97 (8)		

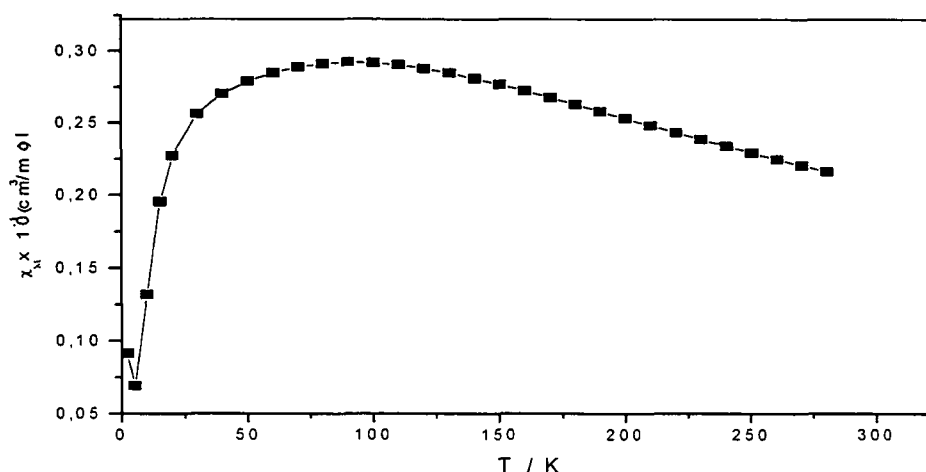
O composto tem fórmula empírica $C_{29}H_{36}Cl_2Fe_2N_4O_5$, e cristalizou-se em um sistema cristalino monoclinico. O cristal que foi analisado possuía dimensões de 0,40x0,38x0,37 mm³ e grupo espacial C_2/c .

Baseado na estrutura observa-se que no composto **1** os átomos de ferro apresentam-se em geometria octaédrica distorcida. A molécula possui um centro de inversão situado no plano formado pelo anel de quatro membros Fe1-O1A – Fe1A-O1. Cada átomo de ferro está coordenado a uma molécula do ligante, o qual ocupa uma face do octaedro. As outras três posições de coordenação são ocupadas por um íon cloreto e dois grupos metóxido coordenados como ponte entre os átomos de ferro. A coordenação forma, entre o metal, a amina e a piridina, um anel de 5

membros que distorce a estrutura. Entre o metal, a amina e o fenóxido forma-se um anel de 6 membros. Estão coordenados axialmente ao metal o nitrogênio amínico e o cloreto, e equatorialmente, as pontes metóxido, o oxigênio do grupo fenóxido e o nitrogênio piridínico. O ângulo de ligação entre cada átomo de ferro e os oxigênios dos grupos metóxido (O1-Fe1-O1A) na ponte é de $76,18^\circ$ e Fe1-O1-Fe1A é $103,82^\circ$, o que distorce principalmente o ângulo O2-Fe1-O1 que se afasta de 90° ($99,46^\circ$). O mesmo comportamento foi encontrado por Le Gall e colaboradores⁽³⁵⁾, onde os ângulos do anel com pontes metóxido são de 80 e 102° , respectivamente. Todos os outros ângulos do composto têm valor médio de 94° . Na ponte metóxido ocorrem dois comprimentos de ligação diferentes. Esta diferença é maior do que a observada para o composto $[\text{Fe}(\text{OMe})(\text{dpm})_2]_2$ (dpm = dibenzoilmetanato), para compostos com pontes μ -metóxido⁽³⁵⁾. Isto ocorre devido às posições trans a esta ponte. A ligação Fe1-O1, mais curta ($1,9635 \text{ \AA}$) está em posição trans à ligação Fe1-N1 (N piridina - $2,176 \text{ \AA}$). Já a ligação Fe1-O1A é mais longa ($2,0354 \text{ \AA}$) devido à ligação mais curta do ferro-fenóxido (Fe1-O2 - $1,9042 \text{ \AA}$) trans a ela. A distância de ligação Fe1-O2 de $1,9042$ difere de complexos onde o fenóxido se encontra trans a alcóxido (Fe-O_{fenóxido}- $1,8555$)⁽³⁶⁾, nas quais o alcóxido é grupamento central do ligante, como no composto $[\text{Fe}_2\text{bhpp}(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]\text{BPh}_4$ (bhpp = 1,3-bis[(2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina]-2-propanol). O grupo alcóxido independente, como no caso do composto **1**, possibilita a formação de ligação ferro-alcóxido mais curtas, e consequentemente ligações ferro fenóxido mais longas. As distâncias de ligação dos nitrogênios amínicos e piridínicos e dos cloretos não diferem das encontradas na literatura para compostos semelhantes^(35, 36, 37, 38, 39, 40).

4.2e- Susceptibilidade Magnética

FIGURA 4.5: VARIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA VERSUS TEMPERATURA DO COMPOSTO 1

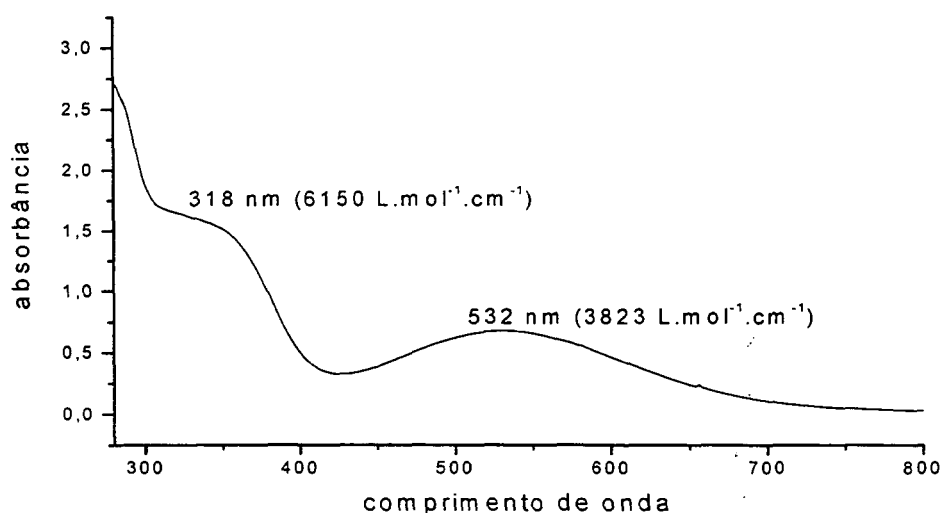


Os dados de susceptibilidade magnética foram coletados na faixa de temperatura de 2 a 290 K. A análise dos dados foi baseada no modelo de Hamiltoniano de spin de Heisenberg- Dirac- van Vleck ($H = -2JS_1S_2$ com $S_1 = S_2 = 5/2$). Estes dados mostraram que dois sítios de Fe(III) estão acoplados antiferromagneticamente e esse acoplamento pode ser atribuído a um mecanismo de super-troca via grupos metóxido^(41, 42, 43). O ajuste dos dados através do modelo fornece um valor de $J = -10 \text{ cm}^{-1}$, sendo este valor de J um pouco menor que o observado para pontes bis-(μ -alcoxo), que possuem valores de $-(15-20 \text{ cm}^{-1})$ ⁽⁴⁴⁾.

4.2f- Espectroscopia eletrônica

Para o composto **1** os espectros eletrônicos foram realizados em solução de diclorometano, e a solução se apresentou azulada.

O composto **1** apresenta um ombro em 318 nm (6150 L/mol.cm) e uma banda em 532 nm (3823 L/mol.cm) (Figura 4.6). As bandas podem ser atribuídas a transições de transferência de carga $p\pi$ do oxigênio do fenóxido para os orbitais d semi-preenchidos do átomo de ferro.

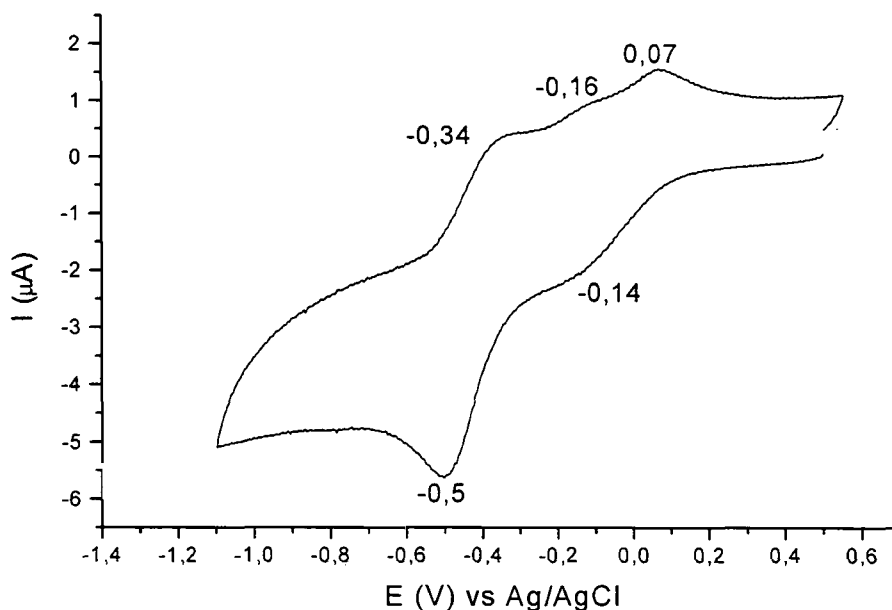
FIGURA 4.6 : ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 EM DICLOROMETANO, ($C = 10^{-3}$ mol/L).

4.2g- Estudos Eletroquímicos

- Voltametria Cíclica:

Os estudos de voltametria cíclica do composto **1** foram efetuados em solução de acetonitrila, usando TBAPF_6 (0,1 mol/L) como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 100 mV/s. Observa-se duas ondas de redução em -0,14 V e -0,5 V vs Ag/AgCl (-0,65 V e -1,01 V vs Fc^+/Fc), atribuídas aos processos de redução $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (Figura 4.7). No sentido catódico observam-se três ondas em -0,34 V, -0,16 V e +0,07 V vs Ag/AgCl (-0,85, -0,67 e +0,44 V vs Fc^+/Fc). Duas ondas podem ser atribuídas aos processos de oxidação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$. A presença de três ondas indica a mudança na esfera de coordenação dos sítios de ferro após sua redução.

FIGURA 4.7: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 1, EM ACETONITRILA



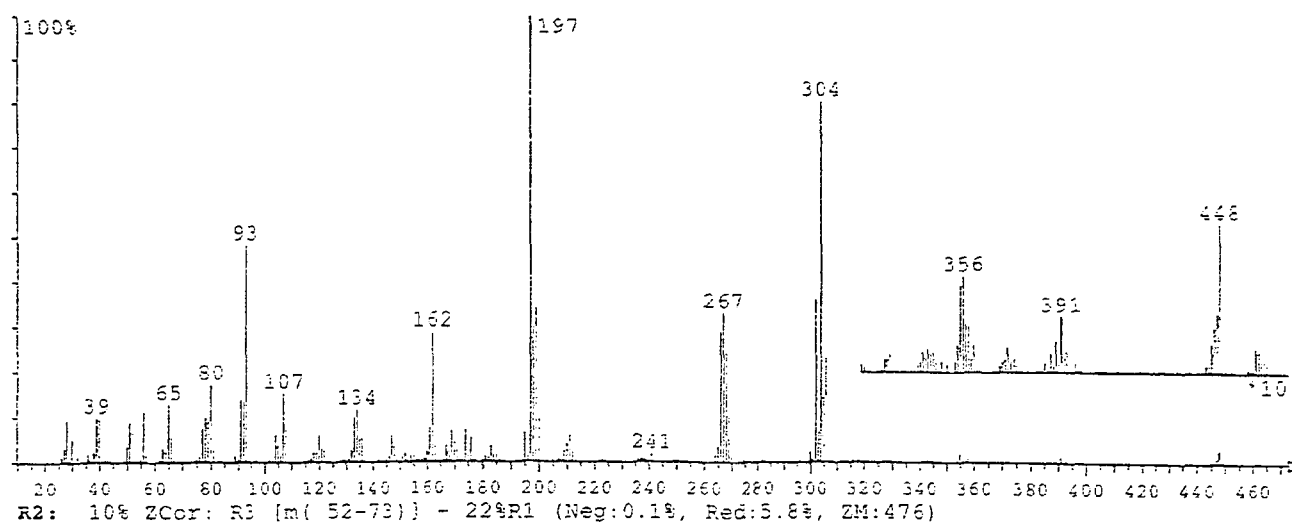
Condições do experimento: solução preparada em acetonitrila ($C = 10^{-3}$ mol/L)
eletrólito suporte: TBAPF₆ ($C = 0,1$ mol/L)
eletrodos: trabalho: carbono vítreo,
 auxiliar: platina,
 referência: Ag/AgCl
velocidade de varredura: 100 mV/s

- Condutividade

A condutividade molar do composto **1** foi medida em solução de acetonitrila com uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. O resultado obtido foi de $92 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Este valor é característico de compostos neutros⁽⁴⁵⁾. Essa proposição é comprovada pela difração de raios X, que confirmou a formação de uma estrutura neutra.

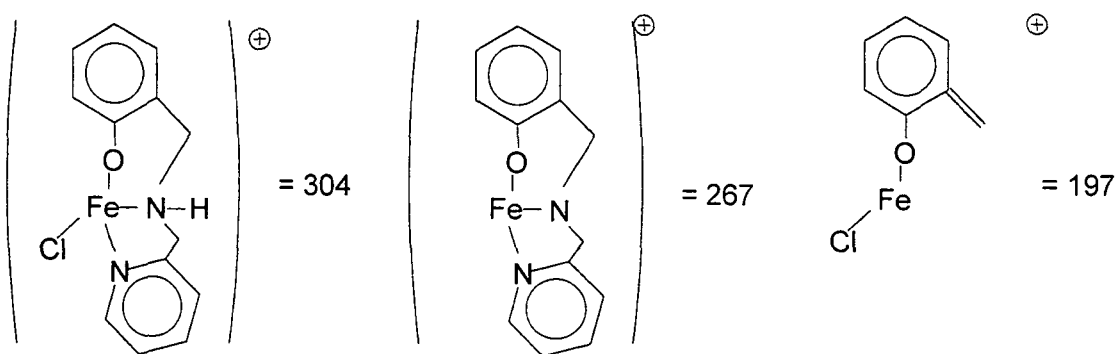
4.2h- Espectrometria de massa

FIGURA 4.8: ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 1



Os principais fragmentos correspondentes aos picos mais intensos do espectro de massa do composto **1** estão apresentadas na Figura 4.9.

FIGURA 4.9: PRINCIPAIS FRAGMENTOS OBSERVADOS NO ESPECTRO DE MASSA.

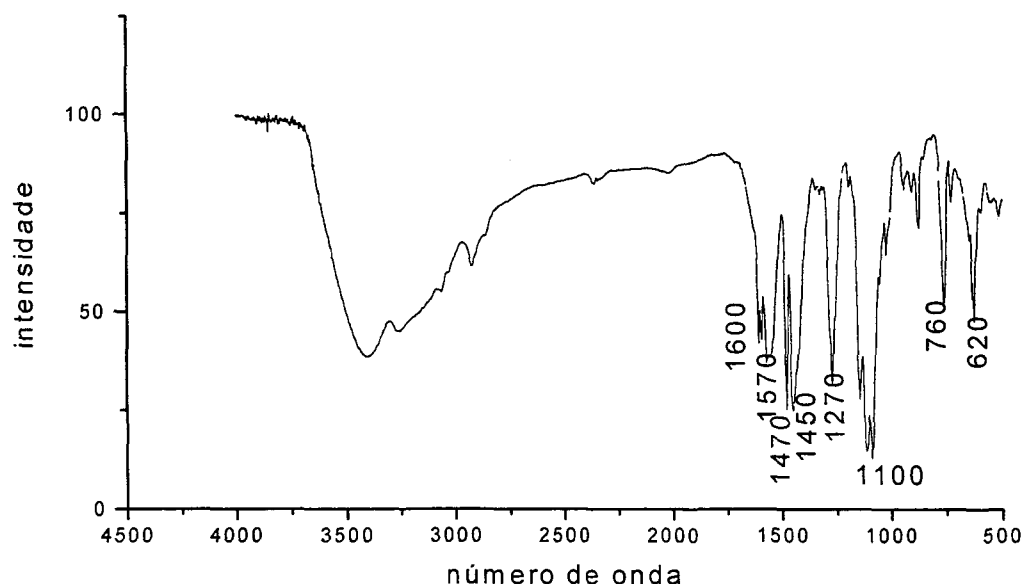


4.3- Caracterização do Composto 2



4.3a- Espectroscopia de infravermelho

FIGURA 4.10: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 2



O espectro de infravermelho do composto **2** apresenta as bandas características do ligante (Tabela 4.5), além de um conjunto de bandas em torno de 1100 cm^{-1} , características do íon ClO_4^- , e das bandas de deformações axiais simétrica e assimétrica em 1570 e 1450 cm^{-1} , que são atribuídos ao grupo acetato. A diferença entre as duas bandas de acetato (Tabela 4.5 e Figura 4.10) é de 120 cm^{-1} , característica de coordenação do grupo carboxilato a dois centros metálicos diferentes⁽⁴⁶⁾, o que sugere que o grupo acetato está coordenado como ponte entre átomos de ferro. A presença do grupo acetato indica a formação de uma estrutura com mais de um núcleo de ferro. A presença de ClO_4^- confirma a formação de um composto carregado.

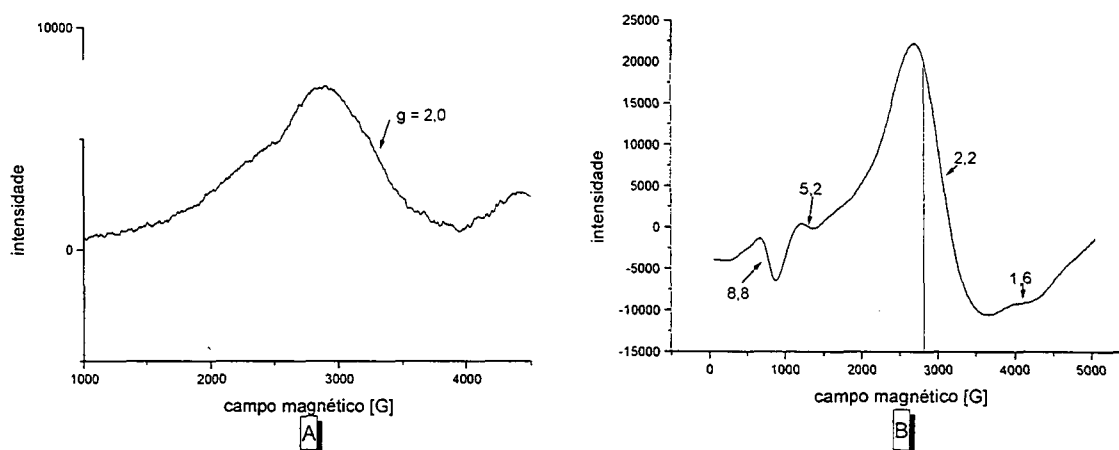
TABELA 4.5: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO

Atribuições	número de onda (cm^{-1})
ν C=C ou C=N	1600 e 1470
ν_{sim} e ν_{assim} grupos acetato	1570 e 1450
δ C-H de piridina	1270
grupo ClO_4	~1100
δ CH piridina	760 620

δ = deformação angular; ν = deformação axial (estiramento)

4.3b- Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE):

FIGURA 4.11: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO 2. (A) SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE; (B) SÓLIDO À 77K



O espectro de RPE de pó do composto 2 (Figura 4.11) à baixa temperatura (77 K) apresenta 4 sinais. Um sinal largo e intenso em $g = 2,2$, e outros sinais em $g = 8,8$, $5,2$ e $1,6$. Os valores observados de g fornecem a relação E/D (E = parâmetro correspondente à distorção rômica e D = parâmetro correspondente à distorção axial) do hamiltoniano para um sistema $S = 5/2$ ($\text{Fe(III)} - d^5$ spin alto)⁽⁴⁷⁾. Para

sistemas axiais $E = 0$ e observa-se apenas um sinal em $g = 6,0$. Para sistemas rômnicos $E/D = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ em banda X e observa-se o sinal em $g = 4,3$. Os valores de E/D fornecem uma idéia da distorção da estrutura octaédrica. Para os valores de g encontrados para o composto **2** obteve-se um valor aproximado de $E/D = 0,15$, ou seja, característico de geometria octaédrica distorcida intermediário entre as distorções axial e rômica. O espectro de RPE em solução de acetonitrila apresenta um único sinal em 4,3, característico de Fe(III) monomérico em spin alto com distorção rômica, o que é atribuído à presença de impurezas paramagnéticas.

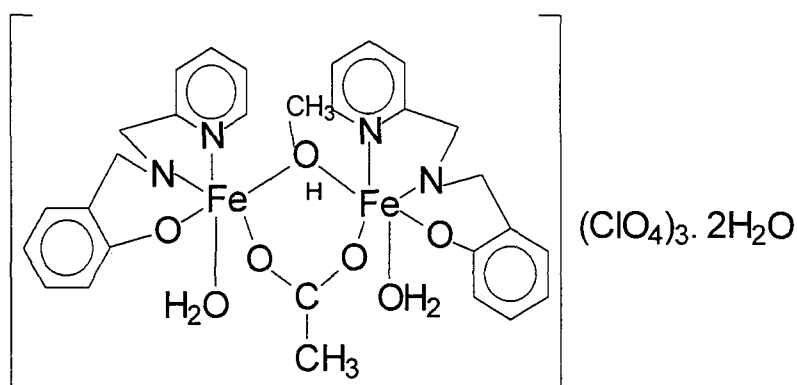
4.3c- Análise elementar

Os valores de porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o composto **2** estão colocados na Tabela 4.6 e a estrutura proposta para este composto baseado nessa análise está apresentada na Figura 4.12.

TABELA 4.6: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR PARA O COMPOSTO **2**.

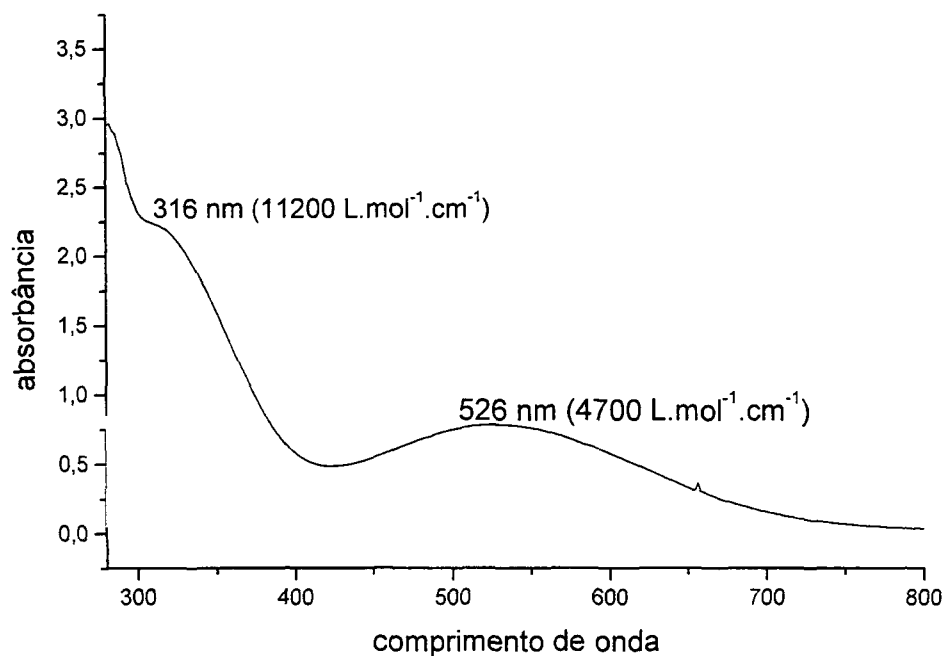
RESULTADO	N (%)	C (%)	H (%)
experimental	5,1	34,4	3,2
calculada $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{AcOO})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,6	34,84	4,13

FIGURA 4.12: ESTRUTURA PROPOSTA PARA O COMPOSTO **2**



4.3d- Espectroscopia eletrônica

FIGURA 4.13: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 2, EM ACETONITRILA ($C = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$).



O espectro eletrônico do composto **2** (Figura 4.13) foi feito em solução de acetonitrila, e a solução apresentou coloração púrpura.

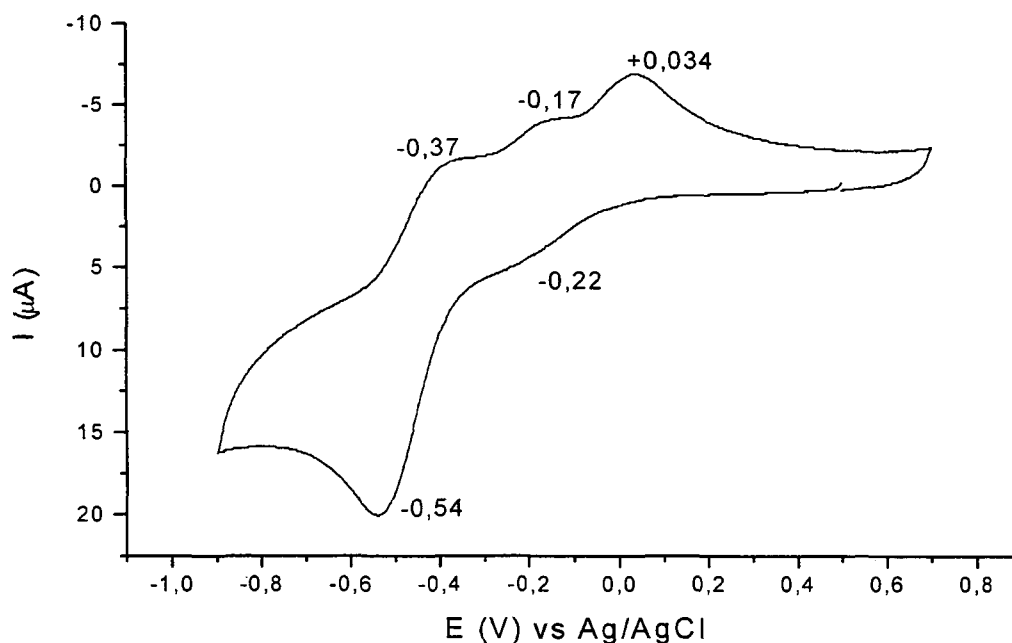
O composto **2** apresenta um ombro em 316 nm (11200 L/mol.cm) e uma banda em 526 nm (4700 L/mol.cm). As bandas observadas possuem um alto coeficiente de absorvância molar e são atribuídas a transições de transferência de carga $\pi\pi$ do oxigênio do fenóxido para os orbitais d semi-preenchidos do átomo de ferro (III), como já foram atribuídas para o composto **1**.

4.3e- Estudos Eletroquímicos

- Voltametria Cíclica:

Os estudos eletroquímicos através da técnica de voltametria cíclica para o composto **2**, foram realizados em acetonitrila, à temperatura ambiente, com TBAPF₆ (0,1 mol/L) como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 100 mV/s. Observam-se duas ondas correspondentes a processos de redução em -0,22 V e -0,54 V vs Ag/AgCl (-0,53 V e -0,85 V vs Fc⁺/Fc) atribuídas às transferências de elétrons Fe^{III}Fe^{III} → Fe^{III}Fe^{II} → Fe^{II}Fe^{II} (Figura 4.14). Para a oxidação observam-se três ondas em -0,37, -0,17 e +0,034 V vs Ag/AgCl (-0,68 V, -0,48 V e -0,28 V vs Fc⁺/Fc). As duas primeiras ondas devem corresponder aos processos de oxidação Fe^{II}Fe^{II} → Fe^{III}Fe^{II} → Fe^{II}Fe^{III}. A presença de uma terceira onda de oxidação é indicativa da possível mudança da esfera de coordenação dos sítios de ferro com os processos de redução, como foi observado também para o composto **1**, dando origem a uma nova espécie na superfície do eletrodo e um novo potencial de oxidação. Os compostos **1** e **2** apresentam comportamentos eletroquímicos muito similares o que indica a formação de estruturas com esferas de coordenação parecidas.

FIGURA 4.14: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO 2, EM ACETONITRILA



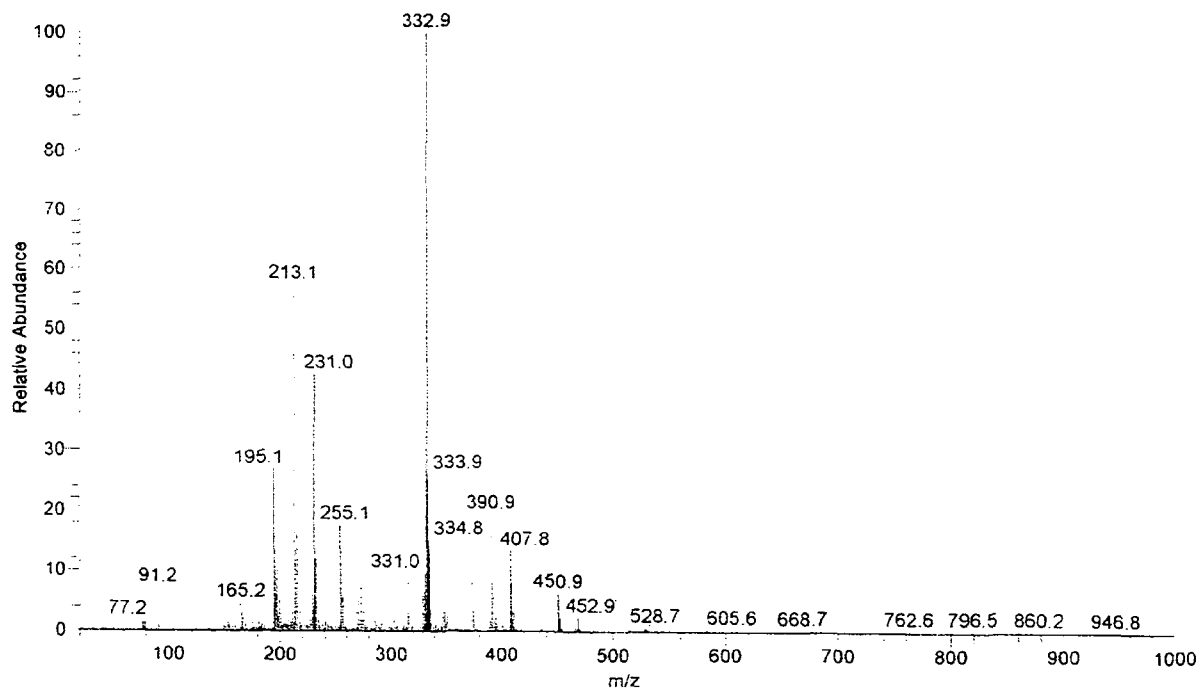
Condições do experimento: solução preparada em acetonitrila ($C = 10^{-3}$ mol/L)
eletrólito suporte: TBAPF₆ ($C = 0,1$ mol/L)
eletrodos: trabalho: carbono vítreo,
 auxiliar: platina,
 referência: Ag/AgCl
velocidade de varredura: 100 mV/s

- Condutividade

A condutividade molar do composto **2** foi medida em solução de acetonitrila com uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. O resultado obtido foi de $295 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Este valor é característico de eletrólitos em proporção 3:1⁽⁴⁵⁾, o que está de acordo com a proposta de estrutura feita para este composto no item 4.3c.

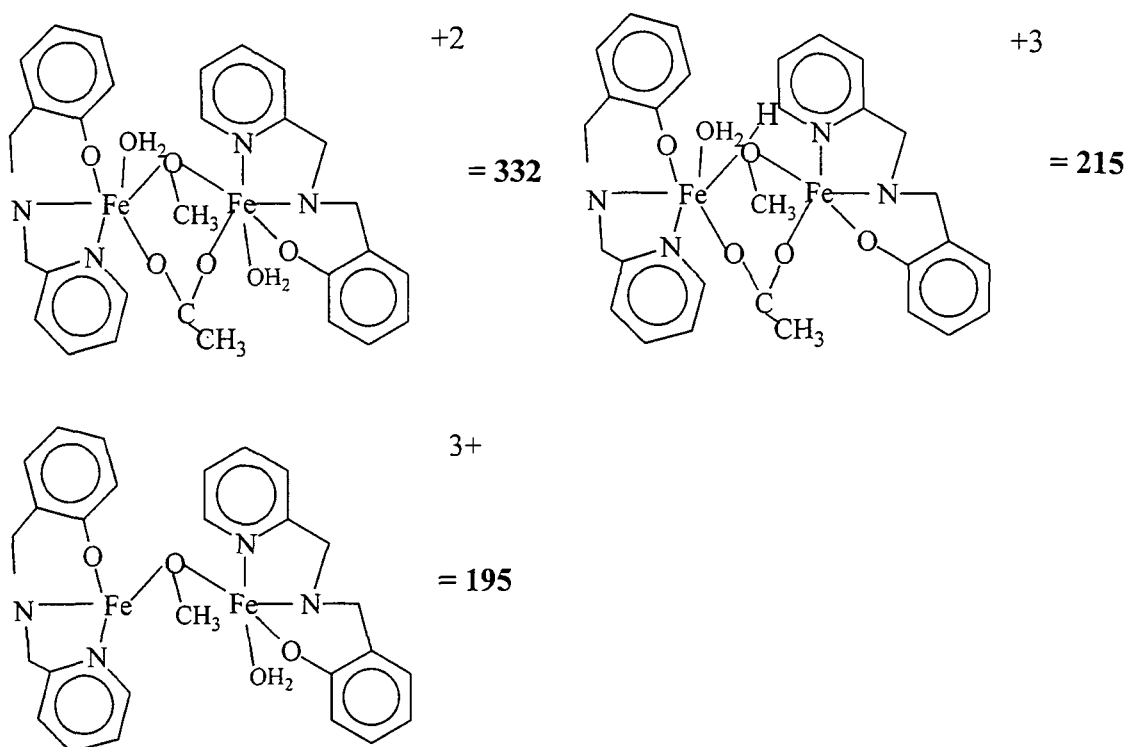
4.3f- Espectrometria de massa

FIGURA 4.15: ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 2



Os principais fragmentos observados no espectro de massa estão apresentados na Figura 4.16.

FIGURA 4.16: PRINCIPAIS FRAGMENTOS OBSERVADOS NO ESPECTRO DE MASSA



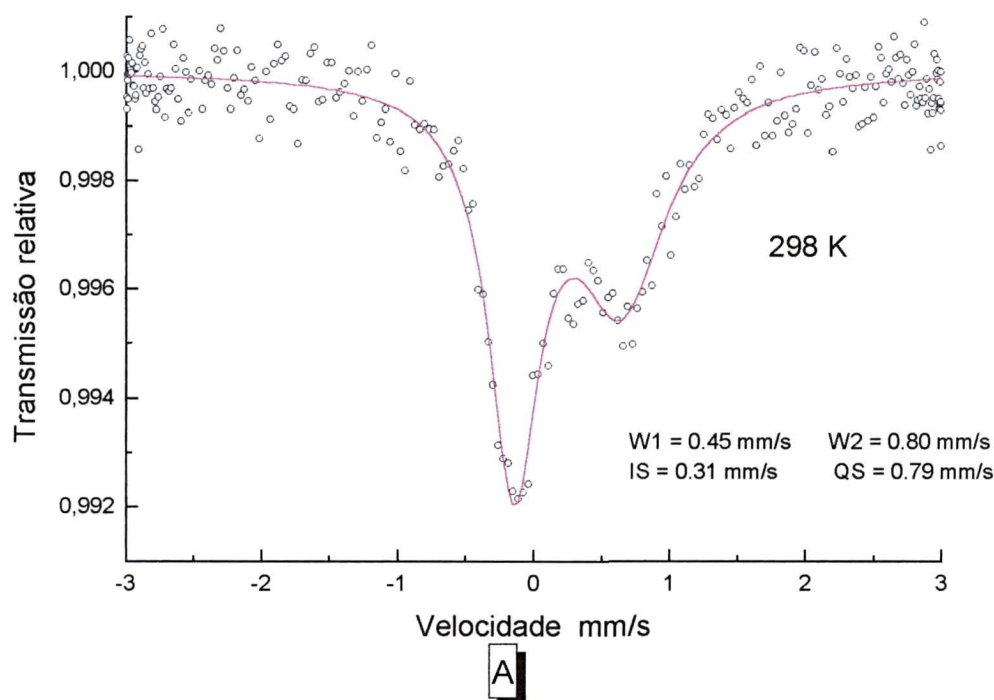
O pico com massa 332 é o pico base do espectro, e corresponde à perda do contra-íon e de um próton apenas, o que causa uma variação de carga de +3 para +2. Como é uma perda tão pequena ele praticamente se trata do pico do íon molecular, o que confirma a estrutura proposta através da análise química elementar (item 4.3c).

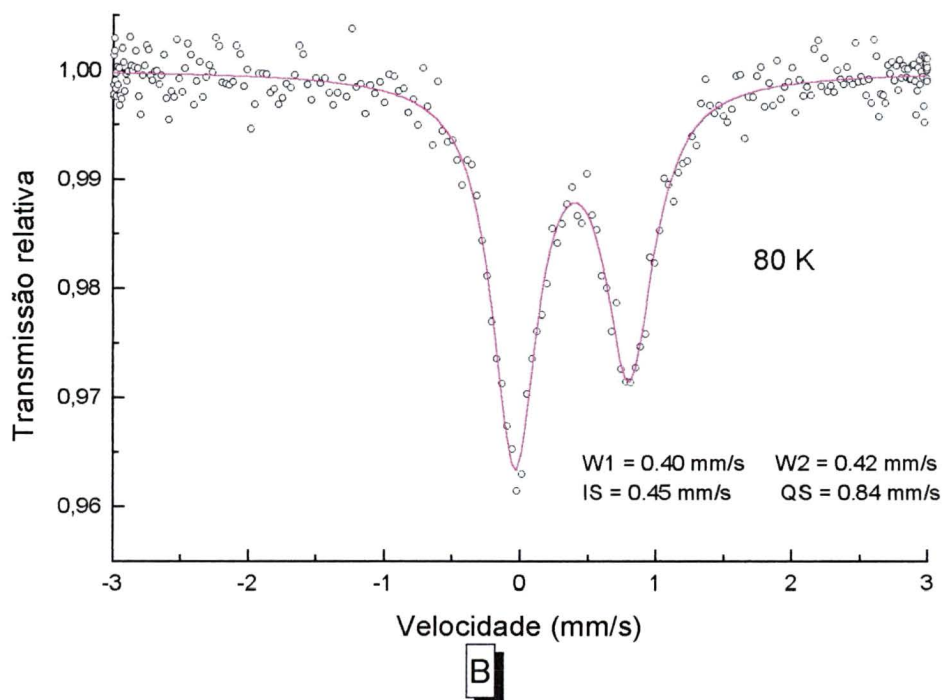
4.3g- Espectroscopia Mössbauer

Na Figura 4.17 estão apresentados os espectros de Mössbauer do composto

2.

FIGURA 4.17: ESPECTROS DE MÖSSBAUER DO COMPOSTO 2; (A) A 298 K; (B) A 80K.

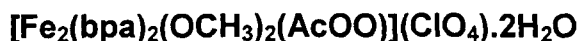




Os valores de IS (deslocamento isomérico), que refletem a natureza do ambiente químico ao redor do núcleo Mössbauer, e QS (desdobramento quadrupolar) que indicam a distorção dos sítios de ferro⁽⁴⁸⁾ estão apresentados no próprio gráfico.

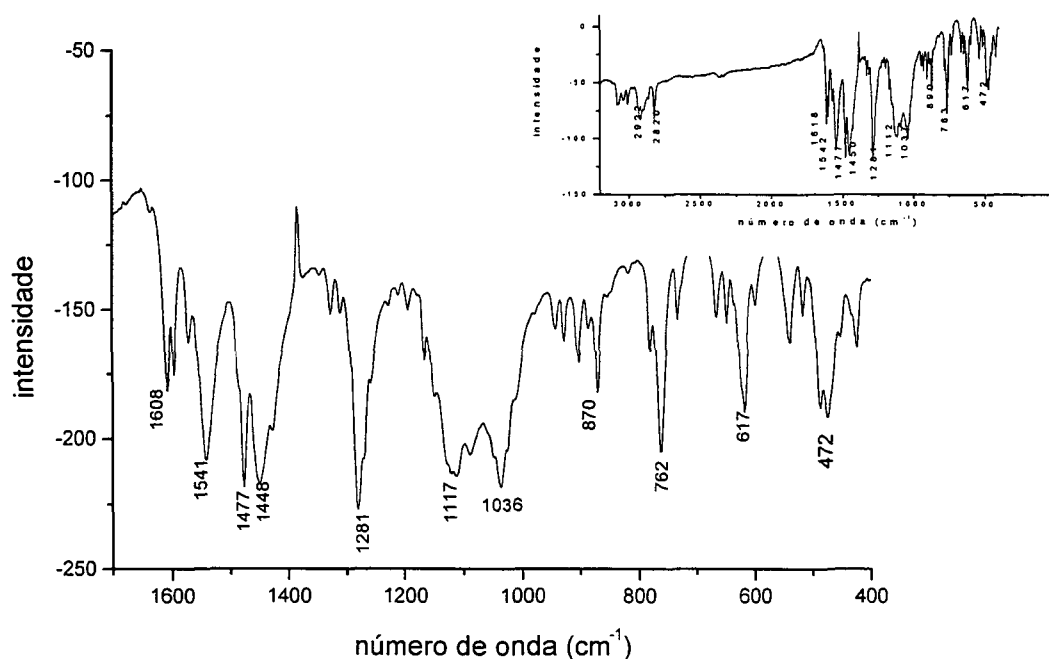
Os espectros mostram apenas um dubleto indicando que os dois centros de ferro são equivalentes. O deslocamento isomérico é característico de Fe(III) spin-alto⁽⁴⁹⁾. O desdobramento quadrupolar não apresenta um valor muito elevado, o que indica a pouca distorção da simetria octaédrica. Quando a temperatura é menor (B) a assimetria das linhas diminui, o que é característico do efeito Goldanski-Kariagin (efeito de anisotropia de recuo de substâncias policristalinas).

4.4- CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO 3



4.4a-Espectroscopia de infravermelho

FIGURA 4.18: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 3.



Foram observados os sinais característicos do ligante e também as bandas em 1036 e 472 cm^{-1} . A banda em 1036 cm^{-1} é atribuída à deformação axial ν C-O de grupo metóxido atuando como ponte entre dois átomos metálicos⁽³³⁾, como foi observado também no composto 1. A banda em 472 cm^{-1} é atribuída a ν Fe-O. O composto apresenta também um conjunto de bandas em torno de 1100 cm^{-1} , características do íon ClO_4^- , e das deformações axiais simétrica e assimétrica em 1541 e 1448 cm^{-1} que são atribuídos aos grupos acetato. A diferença entre as duas bandas de estiramento simétrico e assimétrico do grupo acetato (Tabela 4.7 e Figura 4.18) é de 92 cm^{-1} , ou seja, menor que a observada no composto 2 (120 cm^{-1}), mas ainda indicativa da coordenação do grupo acetato como ponte entre os átomos de ferro como reportados para outros compostos citados na literatura^(46, 50).

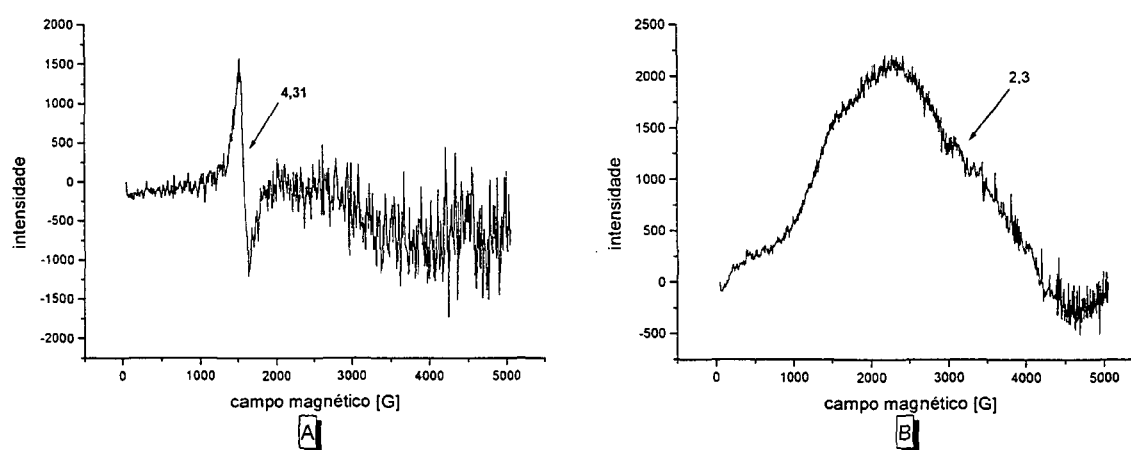
TABELA 4.7: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO

Atribuições	número de onda (cm^{-1})
ν C=C ou C=N	1608 e 1477
ν_{sim} e ν_{assim} grupos acetato	1541 e 1448
ν CH piridina ou $\nu_{\text{C-O}}$ fenol	1281
grupo ClO_4	~1100
ν C-O de metóxido como ponte	1037
δ CH piridina	764
ν Fe-O	472

δ = deformação angular; ν = deformação axial (estiramento)

4.4b- Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

FIGURA 4.19: ESPECTROS DO RPE DO COMPOSTO 3. (A) SOLUÇÃO CONGELADA EM ACETONITRILA (77 K); (B) SÓLIDO À TEMPERATURA AMBIENTE.



O espectro de RPE de pó do composto **3** a temperatura ambiente, apresenta um sinal largo e intenso em $g = 2,3$, que pode ser característico de espécies diméricas de Fe(III) com acoplamento spin-spin⁽³⁴⁾. O espectro em solução

congelada de acetonitrila apresenta um sinal em 4,3 característico de Fe(III) monomérico em spin alto com distorção rômica, o qual pode ser atribuído à presença de impurezas paramagnéticas, como já foi observado para os compostos 1 e 2.

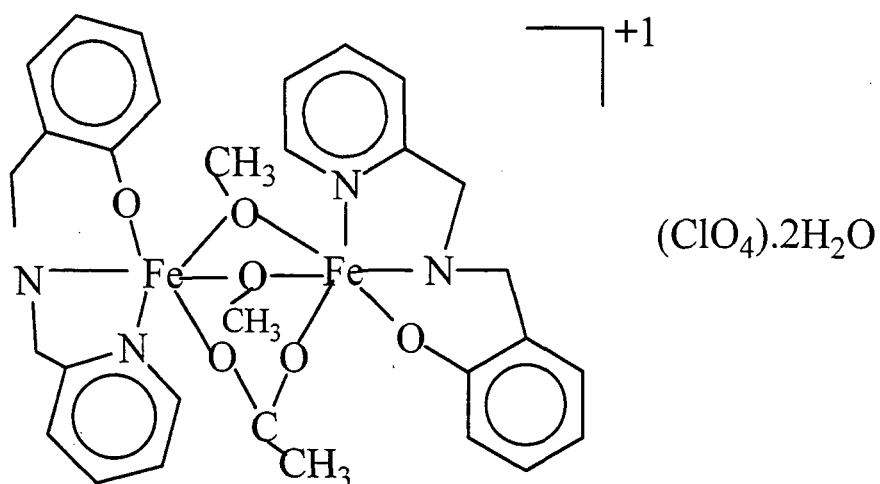
4.4c- Análise elementar

Os valores de porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o sólido da síntese 3.4, estão apresentados na Tabela 4.8 e a estrutura proposta para este composto está apresentada na Figura 4.20.

TABELA 4.8: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR DO COMPOSTO 3.

RESULTADO	N (%)	C (%)	H (%)
experimental	6,78	45,25	4,69
calculada $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\text{OCH}_3)_2(\text{AcOO})](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,07	45,45	4,7

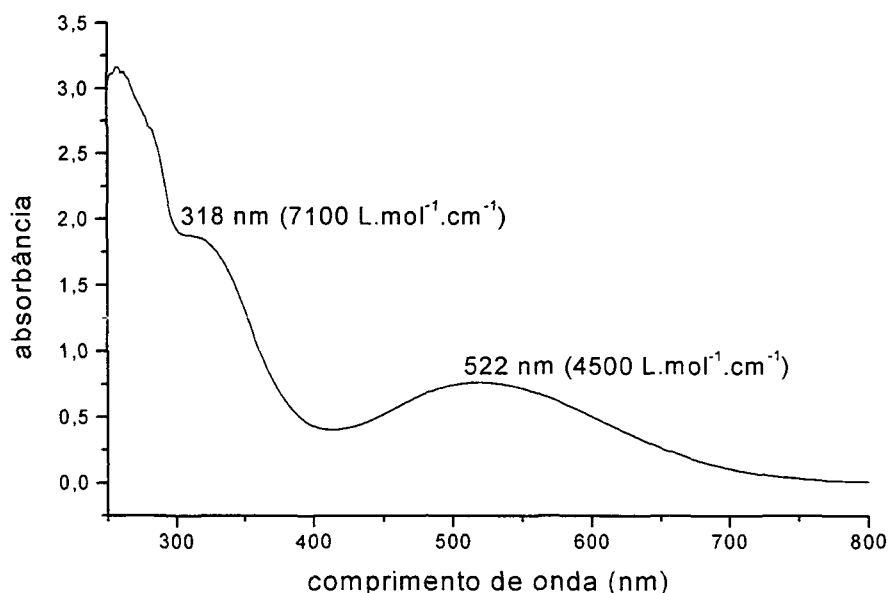
FIGURA 4.20: ESTRUTURA PROPOSTA PARA O COMPOSTO 3



4.4d- Espectroscopia eletrônica

Soluções do composto **3** em acetonitrila, as quais foram preparadas para análise através de espectroscopia UV-Vis, são púrpuras. O composto **3** possui um ombro em 318 nm e uma banda em 522 nm (Figura 4.21). As bandas podem também ser atribuídas à transições de transferência de carga $p\pi$ do oxigênio do fenóxido para os orbitais d semi-preenchidos do átomo de ferro (III). O espectro observado é muito similar ao do composto **2**, o que indica a formação de esferas de coordenação similares para os átomos de ferro nos dois compostos.

FIGURA 4.21: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO **3**, EM ACETONITRILA ($C = 10^{-3}$ mol/L)



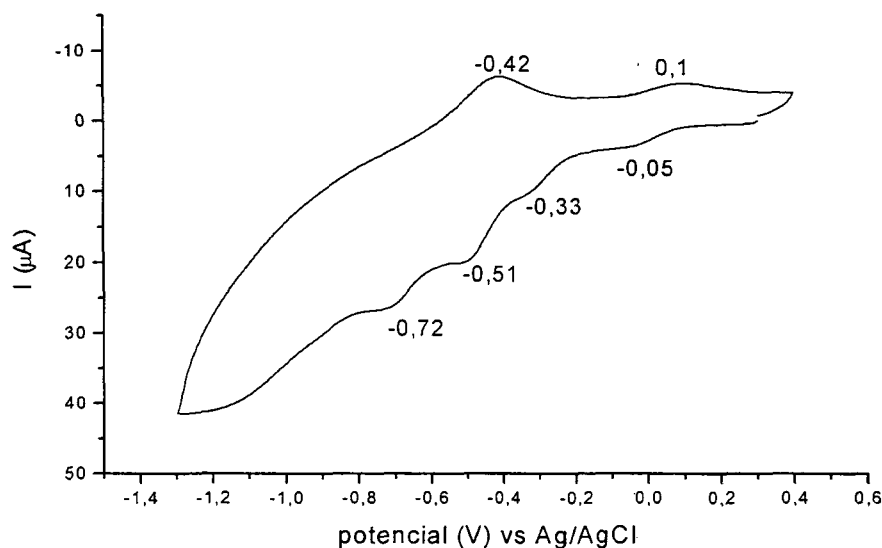
4.4e- Estudos Eletroquímicos

- Voltametria Cíclica:

Os estudos de voltametria cíclica do composto **3** foram realizados em solução de acetonitrila, usando TBAPF₆ (0,1mol/L) como eletrólito suporte e velocidade de

varredura de 100 mV/s. No voltamograma cíclico (Figura 4.22) observam-se quatro ondas de redução em $-0,05$, $-0,33$, $-0,51$ e $-0,72$ V vs Ag/AgCl ($-0,36$, $-0,64$, $-0,82$ e $-1,03$ V vs Fc^+/Fc). No sentido anódico observam-se apenas dois sinais de oxidação em $-0,42$ e $+0,1$ V vs Ag/AgCl ($-0,73$ e $-0,3$ V vs Fc^+/Fc). A presença de quatro ondas de redução pode ser indicativa da labilidade da estrutura na solução de acetonitrila, o que daria origem a várias espécies em solução e vários sinais de redução. Em comparação ao composto **2**, cuja esfera de coordenação proposta é similar ao do composto **3**, os potenciais do composto estão catodicamente deslocados, o que seria esperado pelo aumento da densidade eletrônica sobre os sítios de ferro provocada pela substituição da ponte ($\mu\text{-HOCH}_3$) do composto **2** e de duas moléculas de água por duas pontes metóxido ($(\mu\text{-OCH}_3)_2$) no composto **3**.

FIGURA 4.22: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO **3**, EM ACETONITRILA



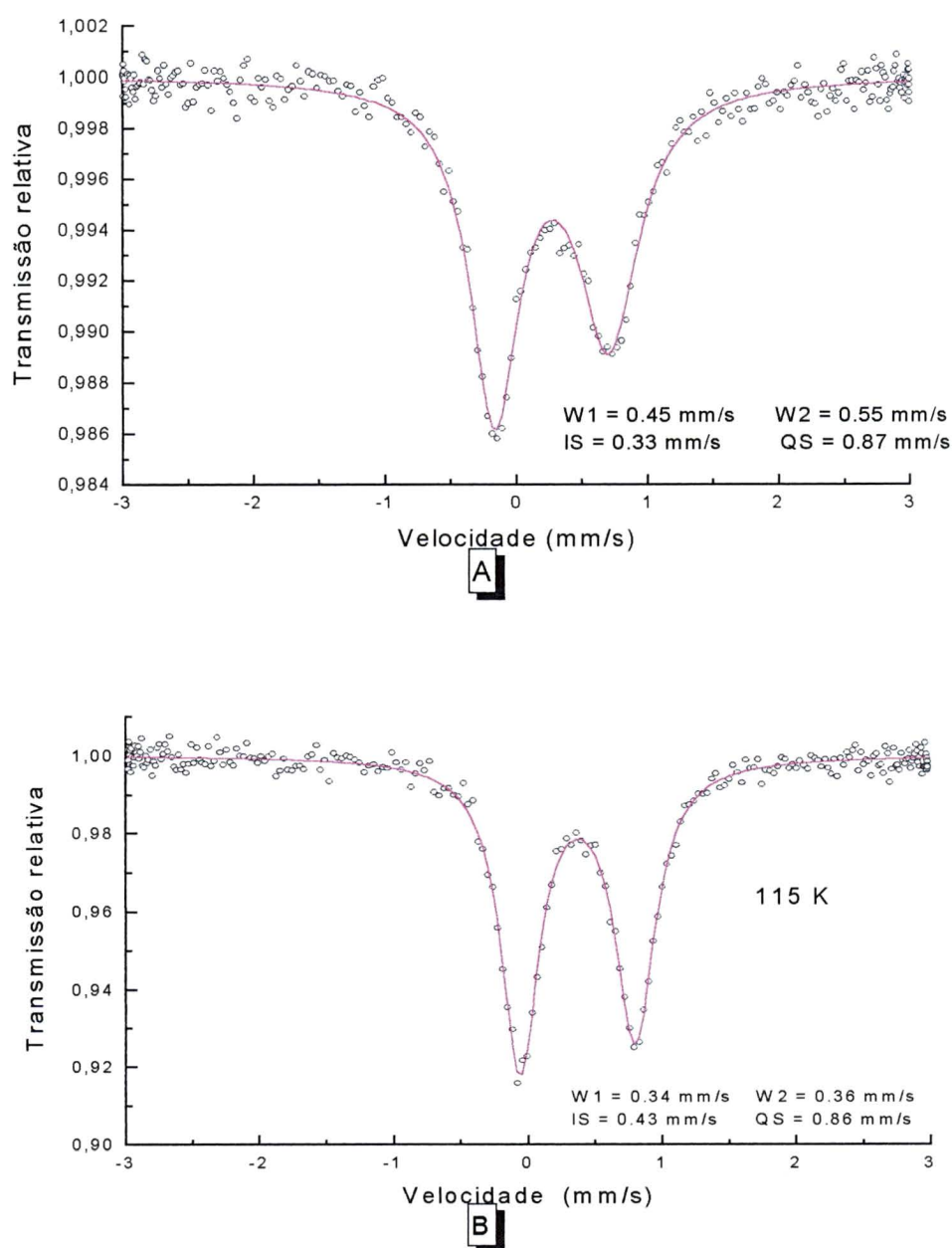
Condições do experimento: solução preparada em acetonitrila ($C = 10^{-3}$ mol/L)
eletrólito suporte: TBAPF₆ ($C = 0,1$ mol/L)
eletrodos: trabalho: carbono vítreo,
 auxiliar: platina,
 referência: Ag/AgCl
velocidade de varredura: 100 mV/s

- Condutividade

A condutividade molar do composto **3** foi medida em solução de acetonitrila com uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L. O resultado obtido foi de $138 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Este valor é característico de eletrólitos 1:1⁽⁴⁵⁾, o que está de acordo com a estrutura proposta para este composto no item 4.4c.

4.4f- Espectroscopia Mössbauer

FIGURA 4.23: ESPECTROS DE MÖSSBAUER DO COMPOSTO **3**; (A) A 298 K; (B) A 115K.

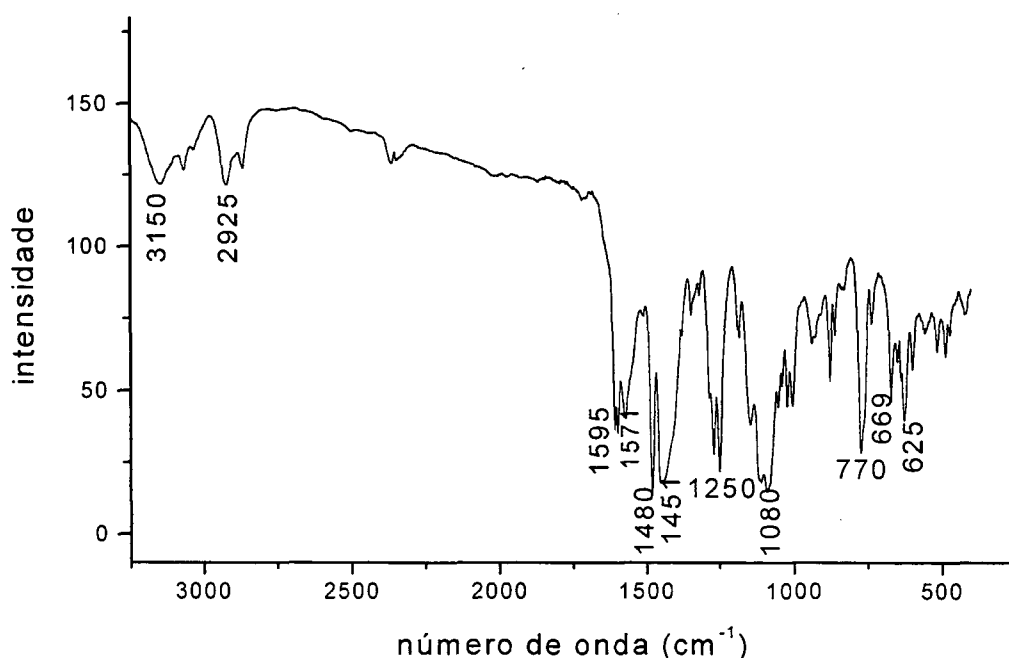


Os espectros de Mössbauer do composto **3** estão apresentados na Figura 4.23, juntamente com os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar. Pode-se observar nos gráficos que o valor de IS também é característico de Fe(III) em spin-alto⁽⁴⁹⁾, como observado para o composto **2**. O composto **3** apresenta as linhas do espectro mais estreitas, e possui um QS um pouco maior que o composto **2**, podendo indicar que este composto tem uma estrutura um pouco mais distorcida que o composto **2**.

4.5- Caracterização do Composto 4 $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2(\text{AcOO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

4.5a-Espectroscopia de infravermelho

FIGURA 4.24: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 4.



Foram observadas bandas características do ligante e também as bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico em 1571 e 1451 cm^{-1} que são atribuídos aos grupos acetato. A diferença entre as duas bandas de acetato (Tabela

4.9 e Figura 4.24) é de 120 cm^{-1} , como no composto **2**, sugerindo que existem pontes μ -acetato entre os átomos de ferro⁽⁴⁶⁾. O composto apresenta também um conjunto de bandas em torno de 1100 cm^{-1} , características do íon ClO_4^- , o que sugere a formação de um composto carregado.

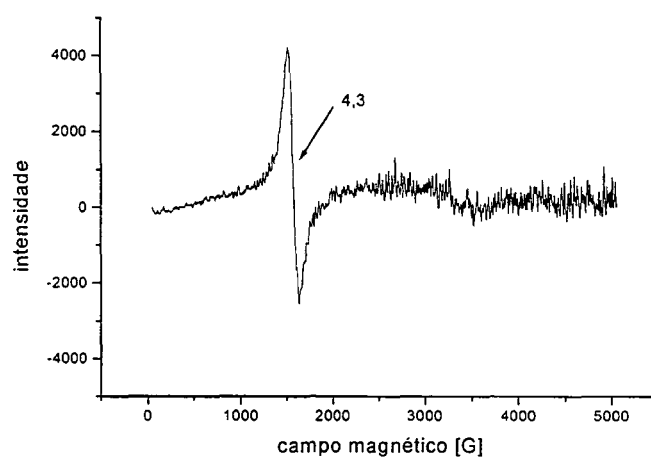
TABELA 4.9: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO.

Atribuições	número de onda (cm^{-1})
$\nu\text{ NH}$	3150
$\nu\text{ C=C ou C=N}$	1595 e 1480
ν_{sim} e ν_{assim} grupos acetato	1571 e 1451
$\nu\text{ CH piridina ou } \nu_{\text{C-O fenol}}$	1250
grupo ClO_4	~ 1080
$\delta\text{ CH piridina}$	770

δ = deformação angular; ν = deformação axial (estiramento)

4.5b- Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE):

FIGURA 4.25: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO **4** EM SOLUÇÃO CONGELADA DE ACETONITRILA.



O espectro em solução congelada de acetonitrila apresenta um sinal em 4,3 característico de Fe(III) monomérico em spin alto com distorção rômica, o qual

também pode ser atribuído à presença de impurezas paramagnéticas, possivelmente de um composto mononuclear formado na síntese.

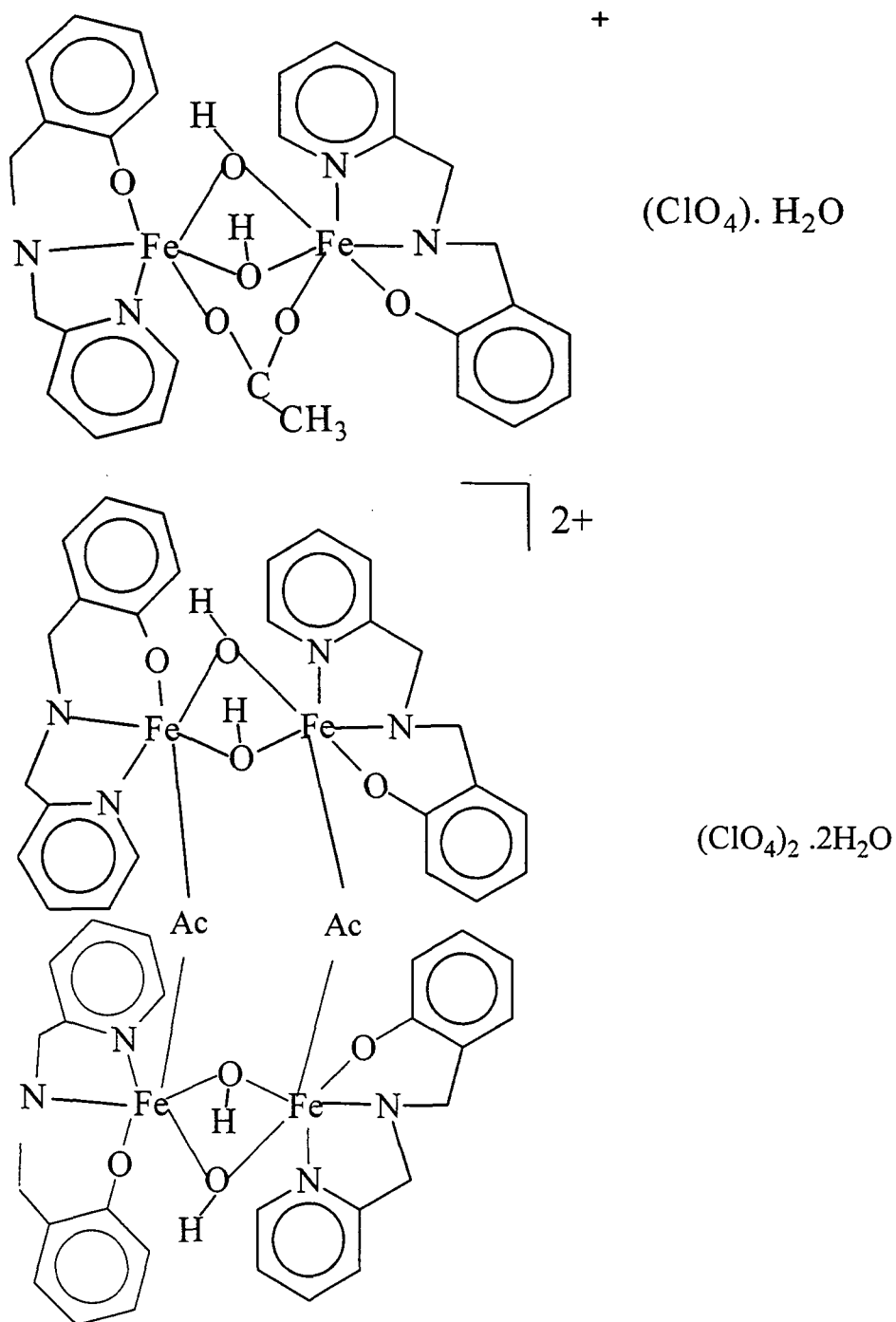
4.5c- Análise elementar

Os valores de porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o sólido da síntese **3.5** (composto **4**), estão apresentados na Tabela 4.10 e as estruturas propostas para esse composto baseadas nessa análise estão apresentadas na Figura 4.26. Em função do comportamento eletroquímico observado (item 4.5e) foram calculadas proporções para as duas possibilidades de estrutura: uma binuclear e outra tetranuclear. No entanto, como discutido no item 4.5e a seguir, a análise do conjunto de resultados nos leva a propor a formação da estrutura binuclear.

TABELA 4.10: RESULTADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR DO COMPOSTO **4**.

RESULTADOS	N (%)	C (%)	H (%)
experimental	6,89	44,06	4,73
calculada $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2(\text{AcOO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,48	44,92	4,44
calculada $[\text{Fe}_4(\text{bpa})_4(\text{OH})_4(\text{AcOO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,35	44,09	4,10

FIGURA 4.26: ESTRUTURAS PROPOSTAS PARA O COMPOSTO 4



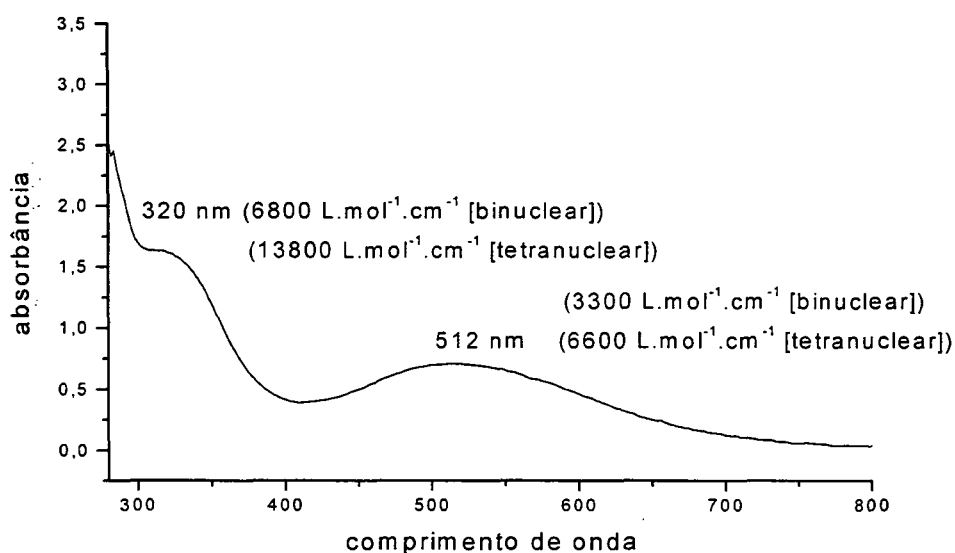
4.5d- Espectroscopia eletrônica:

Para o composto **4**, os espectros eletrônicos foram efetuados em solução de acetonitrila, e a solução se apresentou com coloração púrpura. O composto **4** possui um ombro em 320 nm e uma banda em 512 nm (Figura 4.27). As bandas podem

também ser atribuídas a transições de transferência de carga $p\pi$ do oxigênio do fenóxido para os orbitais d semi-preenchidos do átomo de ferro(III).

Os coeficientes de absorvidade molar podem ser calculados para as duas estruturas propostas (dímero e tetrâmero) como apresentado na Figura 4.27.

FIGURA 4.27: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 4, EM ACETONITRILA.



4.5e- Estudos Eletroquímicos

- Voltametria Cíclica:

Os estudos de voltametria cíclica do composto 4 foram efetuados em solução de acetonitrila, usando TBAPF₆ (0,1mol/L) como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 400 mV/s.

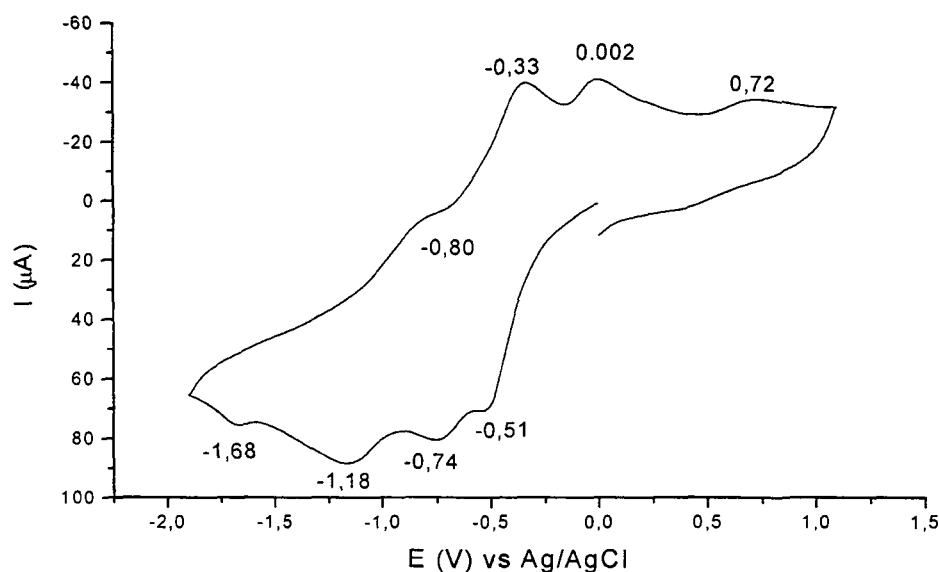
No voltamograma cíclico (Figura 4.28) são observadas quatro ondas de redução em -0,51, -0,74, -1,18 e -1,68 V vs Ag/AgCl (-0,82, -1,05, -1,5 e -1,99 V vs Fc⁺/Fc) e quatro ondas de oxidação em -0,80, -0,33, 0,002 e 0,72 V vs Ag/AgCl (-1,1, -0,64, -0,31 e 0,41 V vs Fc⁺/Fc). A presença de mais ondas na voltametria cíclica do composto 4, se comparado com os outros compostos, pode ser indicativa de uma instabilidade desse composto levando à presença de mais de uma espécie em

solução, como já foi discutido para o composto **3**. As ondas de oxidação correspondentes ocorrem em potenciais bem mais positivos do que o esperado para sistemas reversíveis o que indica a modificação da estrutura após os processos de redução.

A observação de vários sinais no voltamograma do composto **4** poderia indicar a presença de mais sítios de ferro na molécula e forneceria suporte à proposição da formação de um tetrâmero. No entanto, para compostos tetraméricos reportados na literatura^(47, 50, 51, 52) nenhum comportamento eletroquímico similar foi descrito, o que nos leva a propor uma estrutura binuclear para o composto **4**.

Os potenciais observados para o composto **4** estão catodicamente deslocados em relação ao composto **3**, de estrutura similar. Esse deslocamento é compatível com a proposta de grupos μ -OH coordenados, os quais aumentariam a densidade eletrônica sobre os átomos de ferro.

FIGURA 4.28: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO **4**, EM ACETONITRILA



Condições do experimento: solução preparada em acetonitrila ($C = 10^{-3}$ mol/L)
eletrólito suporte: TBAPF₆ ($C = 0,1$ mol/L)
eletrodos: trabalho: carbono vítreo,
 auxiliar: platina,
 referência: Ag/AgCl
velocidade de varredura: 400 mV/s

- Condutividade

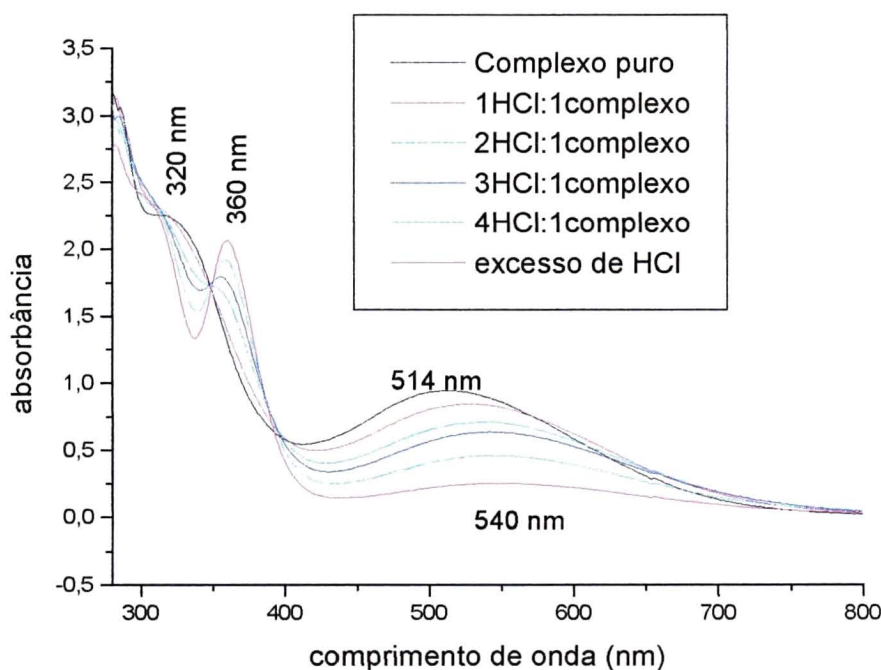
A condutividade molar do composto **4** foi medida em solução de acetonitrila com uma concentração de $1,2 \times 10^{-3}$ mol/L. O resultado obtido para a primeira estrutura proposta (dímero) foi de $131,4 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, e $282 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ para a segunda proposta (tetrâmero). O primeiro valor é obtido para eletrólitos 1:1⁽⁴⁵⁾, o que está de acordo com a primeira estrutura proposta para este composto. E o segundo valor está dentro da faixa para eletrólitos 2:1, concordando com a segunda proposta. Portanto, as medidas de condutividade não nos permitiram decidir entre as duas estruturas propostas.

4.6- Estudo da adição de ácido a soluções do composto 4

Este estudo foi feito para o composto **4** como uma forma de auxiliar na elucidação da sua estrutura.

4.6 a- Acompanhamento por espectroscopia eletrônica do comportamento do composto 4 frente à adição de ácido

Com o acompanhamento por espectroscopia eletrônica da adição de ácido a uma solução do composto **4** pode-se observar o aparecimento de uma nova banda em 360 nm. Os pontos isobésticos que podem ser observados no espectro (Figura 4.29) indicam um equilíbrio entre duas espécies. No entanto, o equilíbrio poderia ser resultado da protonação de ambas as estruturas possíveis para o composto (binuclear ou tetrâmero). A banda em 514 nm do composto original é deslocada para 540 nm, o que é esperado pela redução da densidade eletrônica sobre os átomos de ferro possivelmente com a protonação das pontes $\mu\text{-OH}$.

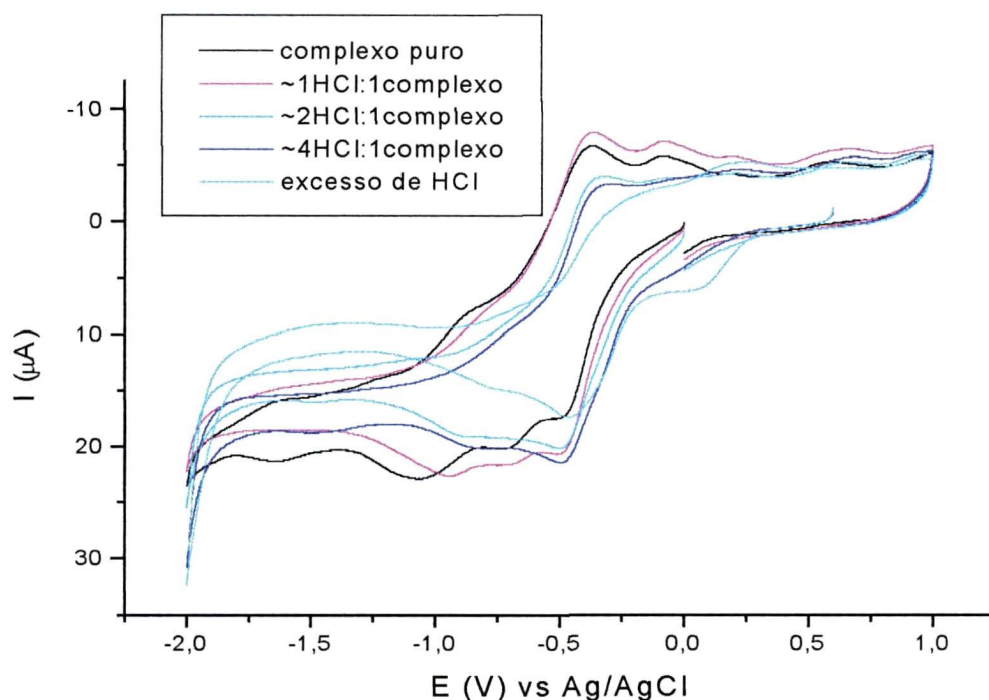
FIGURA 4.29: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO **4** COM ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE HCl

4.6 b- Estudo da variação do comportamento eletroquímico do composto **4** pela adição de ácido

Pode-se observar no estudo do comportamento eletroquímico do composto **4**, com adição de ácido, que as 4 ondas existentes no composto original vão se modificando lentamente (Figura 4.30). Com a adição de uma proporção 1HCl:1 (**4**) as ondas não sofrem alteração. Com a proporção 2HCl:1 (**4**) as ondas começam a se deslocar e passa-se a observar somente 2 ondas, o que sugere que a esfera de coordenação foi modificada. A adição de ácido à solução parece estabilizar preferencialmente uma das formas do complexo, possivelmente uma forma na qual as pontes μ -hidroxo foram protonadas. O voltamograma cíclico obtido com excesso de ácido assemelha-se aos observados para os compostos binucleares **1** e **2**, sendo que os seus potenciais são próximos, o que indica similaridade em sua esfera de coordenação. No entanto, o suposto complexo binuclear formado pela adição de

ácido pode ter sido originado tanto pela quebra da estrutura tetranuclear, quanto pela protonação de um complexo binuclear.

FIGURA 4.30: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPOSTO **4**, COM ADIÇÃO DE HCl



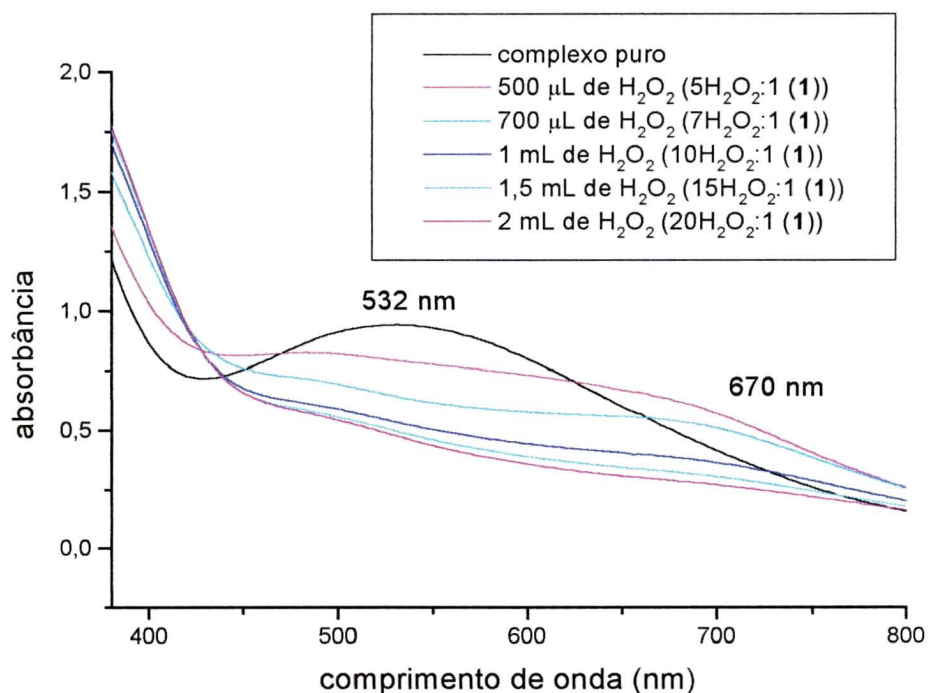
O estudo da adição de ácido a soluções do composto **4** não nos permitem assegurar a estrutura formada (binuclear ou tetranuclear). As demais análises também são compatíveis com as duas estruturas. O compostamento eletroquímico observado no experimento de voltametria cíclica, apesar de apresentar quatro ondas de redução, é bastante distinto aos observados para compostos tetranucleares que apresentam normalmente apenas uma onda⁽⁵²⁾. Frente a essas considerações propomos como mais provável uma estrutura binuclear para o composto **4**.

4.7- Estudos de Reatividade dos Compostos 1 e 2 Frente à Adição de Peróxidos

O estudo foi realizado em solução de acetonitrila para investigar a possível formação de uma espécie intermediária reativa que apresente atividade catalítica na oxidação de substratos orgânicos pelo H_2O_2 . Este estudo consistiu na dissolução dos complexos **1** ou **2** no solvente da reação catalítica e adição lenta de uma solução do doador de oxigênio (adições de 100 μL - $C = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$), com registro do espectro eletrônico (Figura 4.31).

4.7a- Estudo da variação do espectro eletrônico do composto 1 pela adição de peróxido

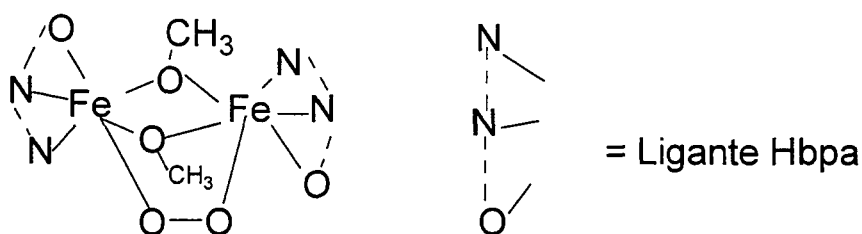
FIGURA 4.31: ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 ($C = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) EM ACETONITRILA, PELA ADIÇÃO DE QUANTIDADES DIFERENTES DE H_2O_2



Foram feitos estudos de reatividade do composto **1** frente à adição de peróxido de hidrogênio e hidroperóxido de t-butila, pois nas reações de catálise estes dois oxidantes são comumente usados.

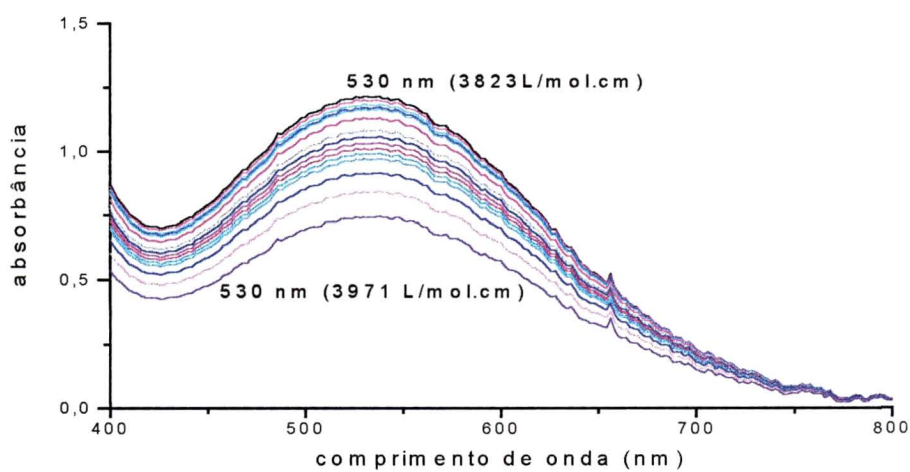
A linha preta com $\lambda_{\text{máx}}$ em 532 nm, corresponde à solução inicial, e a linha em rosa, na qual todas as absorvâncias no visível decresceram, corresponde ao espectro obtido após a última adição de peróxido (2 ml de solução de peróxido). A adição de H_2O_2 na proporção de 1:4 (**1**: H_2O_2) (n/n) causa a formação de uma solução verde com $\lambda_{\text{máx}}$ em 672 nm ($2060 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Espectros similares foram observados na literatura para complexos μ -peroxo diferro(III)^(53, 18), como apresentado no Esquema 4.1, que são intermediários de reação propostos no ciclo catalítico das MMO. Após a adição de 700 μL de solução de H_2O_2 (1 catalisador:7 H_2O_2) a banda em 672 nm fica mais definida (linha verde). A adição de mais peróxido resulta em uma solução marrom-avermelhada, com a queda da absorvância na região do visível, o que indica a formação de uma espécie diferente da inicial e da espécie intermediária observada.

ESQUEMA 4.1: POSSÍVEL ESPÉCIE μ -PEROXO FORMADA ENTRE O COMPOSTO **1** E O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.



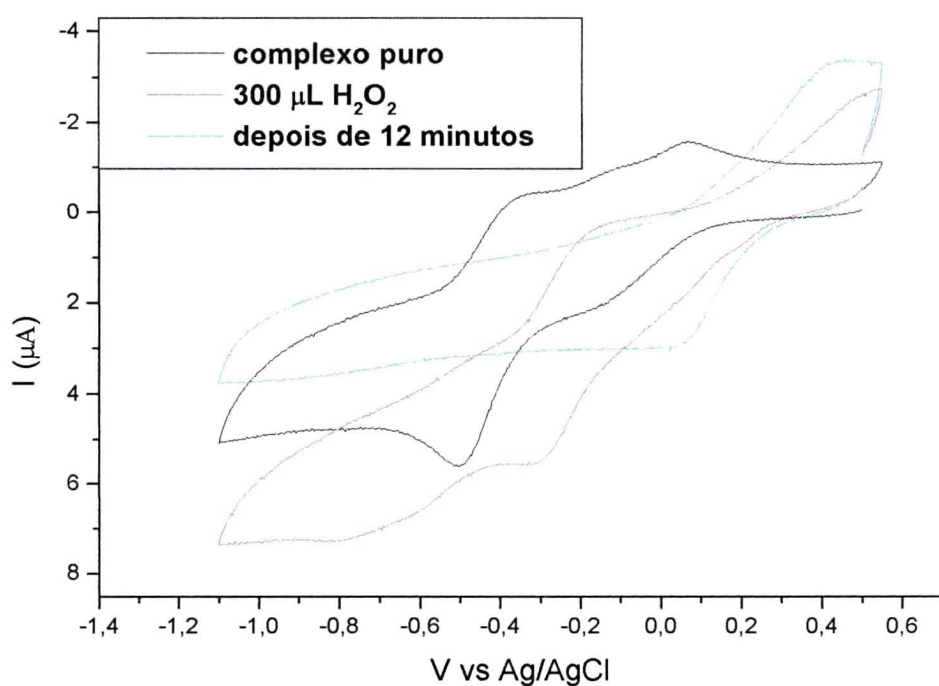
Estas modificações não são observadas com o uso do hidroperóxido de t-butila, com o qual a cor da solução do complexo se mantém inalterada, sofrendo apenas um efeito de diluição (Figura 4.32).

FIGURA 4.32: ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO 1 EM ACETONITRILA, COM QUANTIDADES DIFERENTES DE HIDROPERÓXIDO DE T-BUTILA:



4.7b- Estudo da variação do comportamento eletroquímico do composto 1 frente à adição de H_2O_2

FIGURA 4.33: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO ESTUDO DE REATIVIDADE DO COMPOSTO 1 EM ACETONITRILA FRENTA À ADIÇÃO DE H_2O_2 .

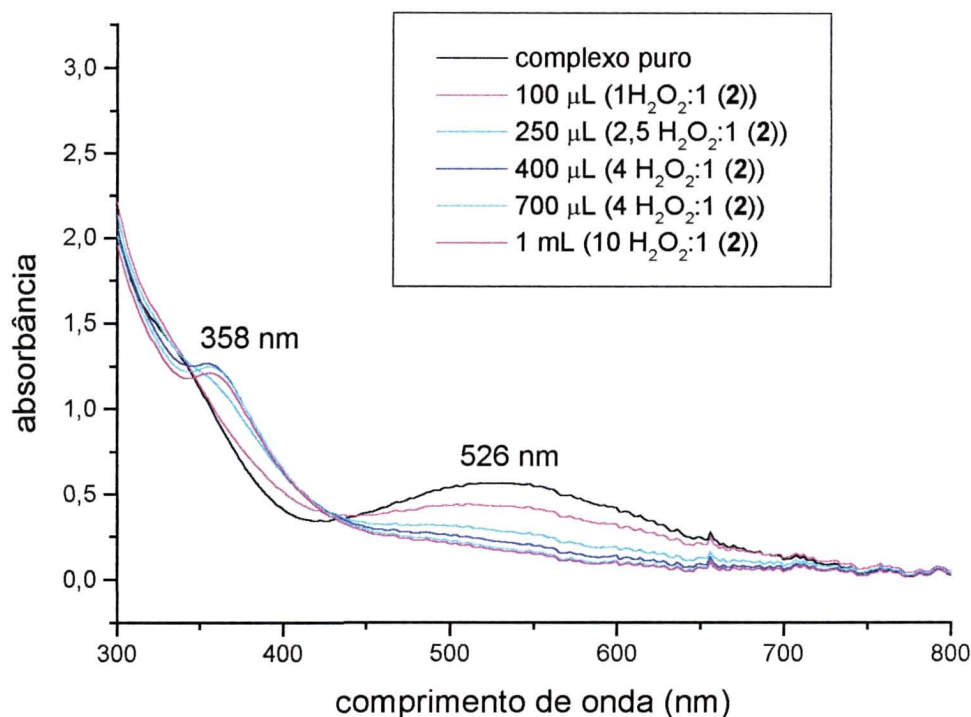


Foi efetuado também um estudo do comportamento eletroquímico do composto **1** com adição de solução de H_2O_2 , com o objetivo de caracterizar eletroquimicamente a espécie intermediária verde obtida e discutida no item 4.7a. O voltamograma cíclico está apresentado na Figura 4.33.

A voltametria cíclica da espécie verde mostra duas ondas irreversíveis em: $E_1 = -0,3 \text{ V}$ e $E_2 = -0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($-0,61$ e $-1,1 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc). Os processos de redução são deslocados catodicamente em comparação ao observado para **1**. Depois de 5 minutos, a corrente decai 50%, indicando a instabilidade da espécie verde. A adição de excesso de H_2O_2 forma a solução marrom-avermelhada com ondas de redução em $+0,05$ e $-0,9 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($-0,26$ e $-1,2 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc) e uma de oxidação em $+0,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($+0,09 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc). O deslocamento catódico das ondas correspondentes à espécie verde com relação ao composto **1** indica um aumento da densidade eletrônica da esfera de coordenação dos átomos de ferro, possivelmente pela interação com o peróxido formando uma estrutura instável. A queda da corrente com o tempo e a obtenção de uma espécie marrom-avermelhada com comportamento eletroquímico distinto confirma a instabilidade e a modificação da estrutura do composto **1** inicial.

4.7c- Estudo da variação do espectro eletrônico do composto **2** pela adição de peróxido

FIGURA 4.34: ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DO ESPECTRO ELETRÔNICO DO COMPOSTO **2** EM ACETONITRILA ($C = 7,5 \times 10^{-5}$ MOL/L), PELA ADIÇÃO DE QUANTIDADES DIFERENTES DE H_2O_2 :



Pode-se observar nos espectros da Figura 4.34 que para o composto **2** ocorre o aparecimento de uma banda em 358 nm com a adição de 250 µL de H_2O_2 . Com a adição de mais peróxido observa-se um aumento da absorvância dessa banda até a adição de 1,5 mL de H_2O_2 quando o efeito de diluição da solução provoca sua diminuição. Não ocorreu mudança de coloração do complexo durante o processo de adição de H_2O_2 . Não se observou para o composto **2** a formação de espécie verde como observado para o composto **1** possivelmente coordenado com peróxido. O desaparecimento da banda característica da transferência de carga fenóxido-Fe(III) em 526 nm indica a decomposição do composto **2** original.

4.8- Caracterização dos Sólidos Obtidos pela Imobilização dos Complexos em Zeólitas

As sínteses de compostos de ferro com o ligante Hbpa, imobilizados em zeólitas foram feitas em proporções diferentes Metal : Ligante esperando-se uma maior complexação com o aumento da proporção do ligante. Modificou-se as condições de síntese com o aumento da quantidade de ligante disponível para a coordenação do metal intracavidade e também com o uso de solventes diferentes para investigar a imobilização em condições de temperatura e polaridade do meio distintas. Também foram feitas imobilizações com zeólita NaY contendo íons Cu(II) para comparar os resultados obtidos para esses sólidos com os compostos de Fe(III) obtidos.

4.8a- Análises elementares e absorção atômica

Os resultados obtidos de absorção atômica e análise elementar de CHN para os sólidos obtidos estão apresentados na Tabela 4.11. A partir destes dados foram feitos alguns cálculos de proporção dos quais pode-se obter algumas informações a respeito de quantidade de ferro (ou cobre) livre na zeólita. Estes cálculos estão apresentados no Apêndice VI.

TABELA 4.11: RESULTADOS DE ANÁLISES DE CHN E ABSORÇÃO ATÔMICA DOS COMPOSTOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA NAY.

Amostras (proporção M: ligante) (n:n)	C (%)	H (%)	N (%)	M (%)	M/C	% complexada
A 1Fe ³⁺ :1 Hbpa, MeOH, s/ lavar	3,8	1,5	Nd	3,56	0,94	38
B 1Fe ³⁺ :1 Hbpa, MeOH, lavado	4,0	2,1	Nd	3,43	0,86	42
C 1Fe ³⁺ :1 Hbpa, MeOH, lavado com sol. NaCl	Nd	Nd	Nd	2,93	----	----
D 1Fe ³⁺ :2 Hbpa, MeOH, s/ lavar	3,5	2,0	Nd	3,35	0,96	37
E 1Fe ³⁺ :2 Hbpa, MeOH, lavado	3,7	2,0	Nd	3,57	0,96	37
F 1Fe ³⁺ :2 Hbpa, MeOH, lavado com sol. NaCl	Nd	Nd	Nd	3,33	----	----
G complexo + zeólita, s/ lavar	6,9	1,9	1,3	1,34	0,19	100
H complexo + zeólita, lavado	6,9	1,9	1,6	1,23	0,18	100
I complexo + zeólita, lavado com sol. NaCl	1,8	2,0	Nd	0,66	0,37	100
J 1Fe ³⁺ :2 Hbpa, tol., s/ lavar	15,4	2,1	2,0	3,92	0,25	70
K 1Fe ³⁺ :2 Hbpa, tol., lavado	13,9	2,0	1,7	3,59	0,26	69,2
L 1Fe ³⁺ :2 Hbpa, tol., lavado com sol. NaCl	3,2	1,9	Nd	3,62	1,13	15,8
M 1Cu ²⁺ :1Hbpa, MeOH, s/ lavar	7,7	1,9	Nd	3,5	0,45	89,5
N 1Cu ²⁺ :1Hbpa, MeOH, lavado	7,4	1,2	Nd	3,5	0,47	86
O 1Cu ²⁺ :1Hbpa, MeOH, lavado com sol. NaCl	Nd	Nd	Nd	0,6	----	----

Nd = não detectado; MeOH= metanol, tol.= tolueno.

A formação de maior quantidade de complexo na zeólita com cobre (88% de cobre complexado, amostra M), em comparação com a de ferro (33% de ferro complexado, amostra D) (Tabela 4.11), para o mesmo solvente, comprova a maior interação do Fe^{3+} com a zeólita e sua menor disponibilidade para complexar outros ligantes. Essa observação é também comprovada com a lavagem do sólido com soluções de NaCl. A lavagem da zeólita de cobre com soluções de NaCl promoveu a completa extração do íon Cu(II) e também de todo o complexo formado enquanto que para a zeólita de ferro apenas a extração do complexo formado foi observada com a manutenção da mesma porcentagem de ferro da zeólita de partida (Tabela 4.11).

Observa-se na Tabela 4.11 que com a substituição do solvente metanol por tolueno (amostras J, K e L) mais ligante ficou retido no sólido indicando um aumento na complexação do ligante ao metal visto que para o ligante Hbpa a complexação de ferro passou de 33% (amostra D) para 70% (amostra J), considerando-se dois ligantes coordenados ao íon metálico.

A lavagem dos sólidos em extrator Soxhlet praticamente não altera a relação M/C, o que indica que não há lixiviação do complexo, ou do íon metálico livre, sugerindo que se houve a formação do complexo ele está fortemente aderido à zeólita. As variações observadas no CHN e absorção atômica devem estar relacionadas a diferentes graus de umidade das amostras.

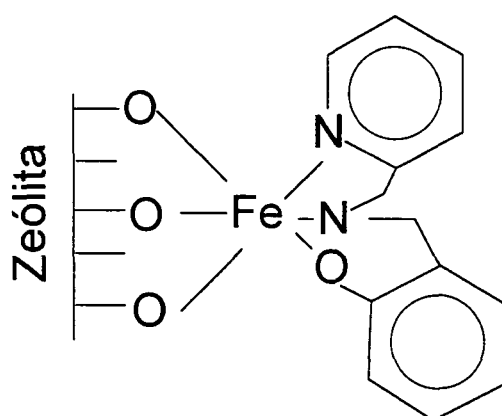
Com a mudança da proporção estequiométrica Fe:ligante esperava-se um aumento da complexação do metal pelo ligante por haver mais ligante disponível. Isto porém não foi observado (amostra D e E), sugerindo que os íons de ferro dentro da cavidade podem estar fortemente ligados à zeólita e não disponíveis para complexação de dois ligantes por átomo de ferro.

A relação Fe/C dá uma idéia de quantos ligantes podem estar coordenados ao ferro. Quando duas moléculas do ligante estão coordenadas a um átomo de ferro espera-se a relação $\text{Fe/C} = 0,18$ e quando apenas uma molécula do ligante está ligado a um átomo de ferro a relação é de $\text{Fe/C} = 0,36$. Sendo assim, pode-se observar nos dados da Tabela 4.11 que na maioria das imobilizações dos compostos de ferro com o ligante Hbpa, as relações Fe/C observadas sugerem que apenas um ligante foi coordenado ao ferro. Nesta situação as outras três posições de coordenação disponíveis no Fe(III) poderiam ser ocupadas pelos grupos coordenantes da zeólita (como apresentado na Figura 4.35).

Confirmando essa idéia foi observado que apenas os sólidos obtidos a partir da imobilização do complexo pré formado em solução com zeólita pura apresentam resultados de Fe/C que suportam a idéia de coordenação de duas moléculas do ligante a um átomo de ferro Tabela 4.11, amostras G e H).

No entanto não pode ser descartada ainda a possibilidade de uma simples aderência do ligante puro à superfície da zeólita, a qual alteraria a relação Fe/C e a análise dos resultados obtidos. A pequena variação observada na % de metal complexado em amostras lavadas e não lavadas indica que essa possibilidade é pouco provável.

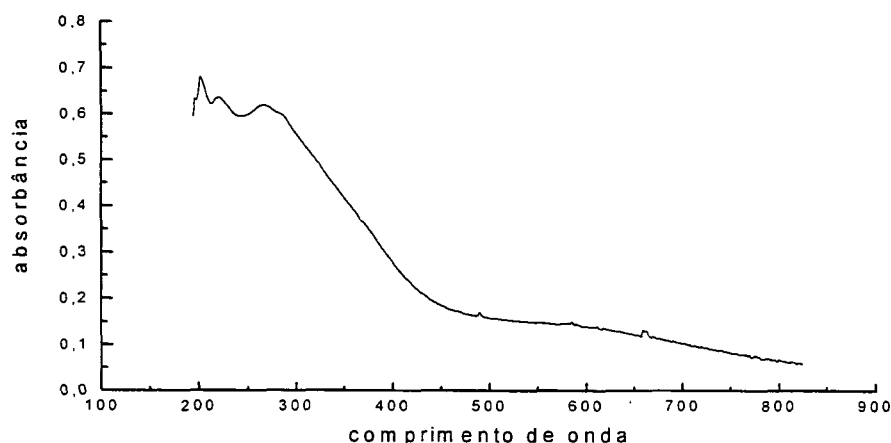
FIGURA 4.35: TIPO DE COORDENAÇÃO POSSÍVEL DO LIGANTE HBPA AOS ÍONS Fe(III) NA CAVIDADE ZEOLÍTICA.



4.8b- Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos dos complexos de ferro imobilizados em zeólitas foram feitos em emulsão com nujol. Todos apresentam-se muito semelhantes ao apresentado na Figura 4.36 e com pouca resolução devido à dificuldade de preparação das amostras e também visto ser o sólido zeolítico opaco.

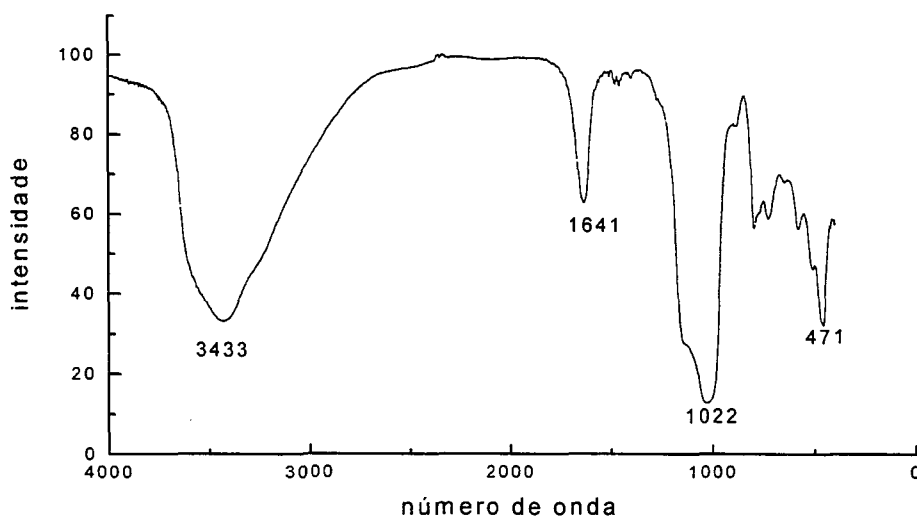
FIGURA 4.36: ESPECTRO ELETRÔNICO EM EMULSÃO EM NUJOL DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.6.1, LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET,;



A partir destes gráficos pode-se observar que um complexo de ferro está presente visto que o espectro do sólido apresenta uma banda com absorbância na região de 500 nm, onde aparecem as bandas dos complexos de ferro com o ligante Hbpa em soluções e características de transferência de carga ligante-metal dos grupos fenólicos ao átomo de Fe(III). Podem também ser observadas bandas de absorção do ligante na região de aproximadamente 300 nm para todos os compostos.

4.8c- Espectroscopia de infravermelho

FIGURA 4.37: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO EM PASTILHA DE KBr DO SÓLIDO OBTIDO DA SÍNTESE 3.6.1 LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET.



Os espectros de infravermelho não foram elucidativos visto que apresentam bandas largas características de zeólita e que se sobressaem às bandas do ligante. O espectro de infravermelho do sólido obtido da síntese 3.6.1 após extração em soxhlet está apresentado na Figura 4.37.

4.8d- Ressonância Paramagnética Eletrônica

Compostos de ferro imobilizados em zeólita, com o ligante Hbpa

Os espectros de RPE, em temperatura ambiente, de todas as amostras resultantes da imobilização de compostos de ferro com o ligante Hbpa apresentam sinais em $g=4,3$, indicativos de ferro em geometria rômica e que são atribuídos ao ferro complexado ao ligante. Observa-se também uma linha larga em $g=2,0$ característica de interação Fe-Fe, a qual é atribuída ao ferro não complexado (Figura

4.38). Esta linha também foi observada para a zeólita metalada com Fe de partida. Espectros de RPE (Figura 4.40) do sólido da síntese 3.7, o qual foi obtido a partir da solução do complexo sintetizado previamente em solução e depois imobilizado em zeólita pura, apresentam apenas sinais de ferro em geometria rômica ($g=4,3$ e $9,0$) sem a presença da linha de interação Fe-Fe. A ausência da linha larga em $g = 2$ indica a complexação completa dos átomos de ferro pelo ligante na zeólita, o que diminuiria a interação Fe-Fe livre (Figura 4.39). Neste espectro, na região de $g=2$, observa-se a presença de 6 linhas, que são atribuídas a alguma impureza de manganês(II) na amostra. Essa atribuição foi confirmada por análises de absorção atômica para essa amostra, e que confirmam a presença de manganês. A fonte dessa impureza deve ser o sal de ferro utilizado, que pode estar contaminado com o manganês.

FIGURA 4.38: ESPECTRO DE RPE DO COMPOSTO 1 FEZEO: 1 HBPA (SÍNTESE 3.6.1), LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET (EM TEMPERATURA AMBIENTE).

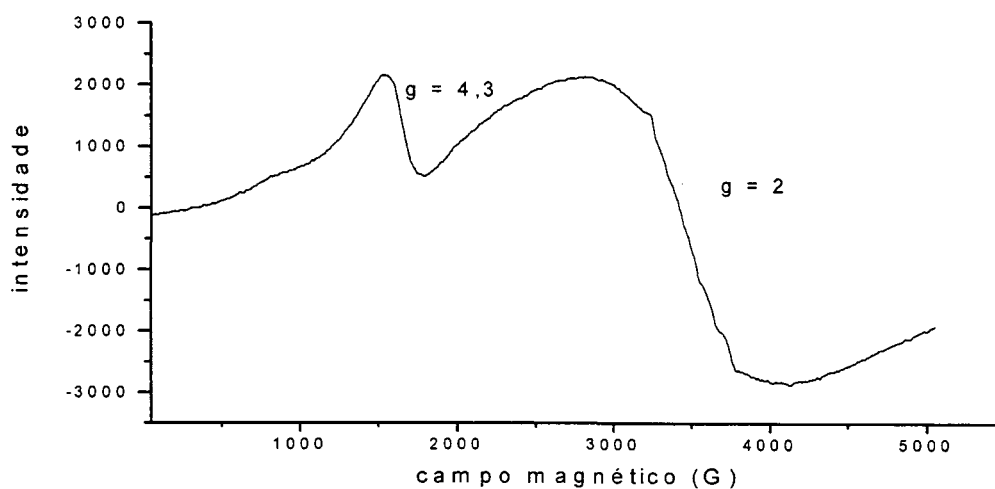
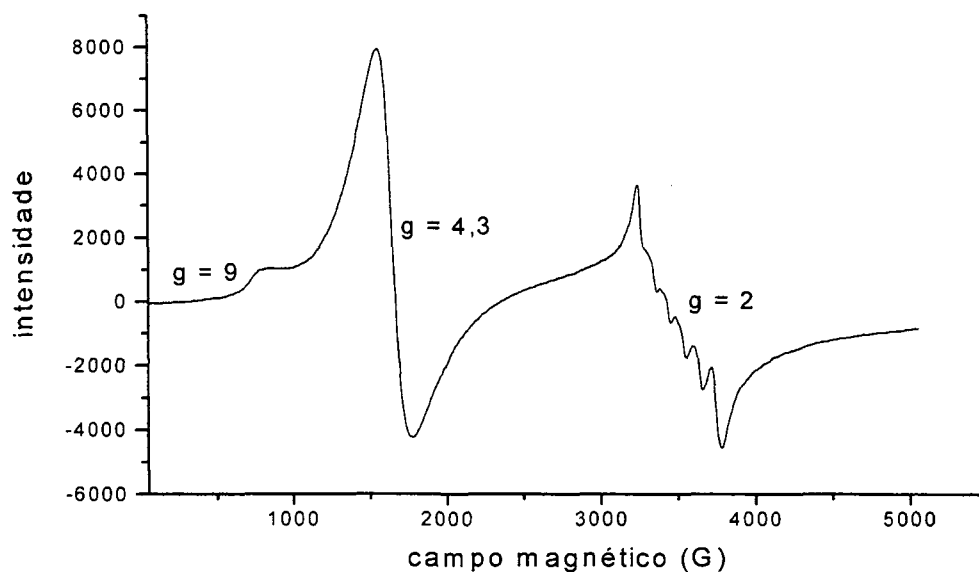
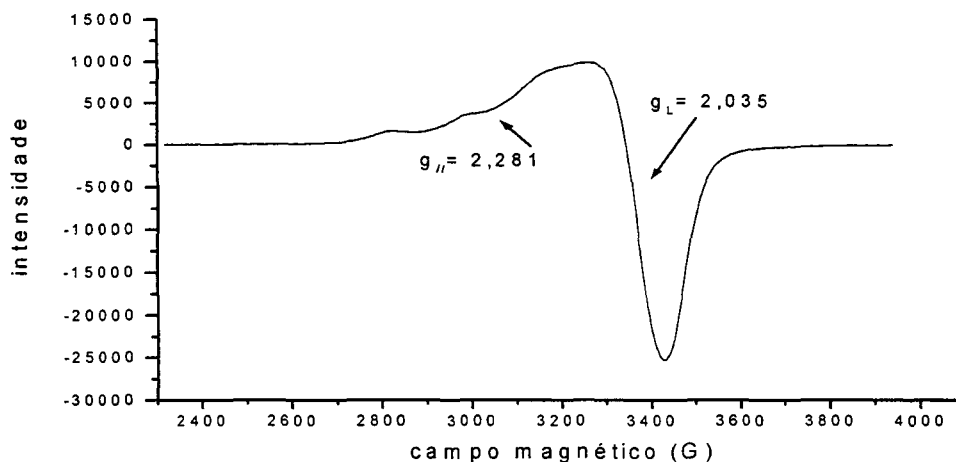


FIGURA 4.39: ESPECTRO DE RPE DO SÓLIDO DA SÍNTESE 3.7, COMPLEXO DE FERRO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA COM POSTERIOR ADIÇÃO DE ZEÓLITA (EM TEMPERATURA AMBIENTE):



Os espectros obtidos para os sólidos com cobre e o ligante Hbpa da síntese 3.8 (Figura 4.40) indicam a presença de apenas um complexo de cobre em geometria distorcida ($g_{\parallel} = 2,281$; $g_{\perp} = 2,035$ e $A_{\parallel} = 173$ G). Não se observa a linha larga em $g = 2,0$ característica de interação Cu-Cu, e que é observada na zeólita de cobre de partida. A observação de apenas uma geometria dos átomos de cobre indica a complexação de 1 Cu : 1 Hbpa com coordenação do ligante em 88% dos átomos de cobre presentes na zeólita, conforme já foi relatado. Caso a coordenação tivesse sido de $1\text{Cu}^{2+} : 2\text{Hbpa}$ a metade dos átomos de Cu^{2+} estariam livres e a interação Cu-Cu poderia ser observada (como foi observada para a zeólita pura).

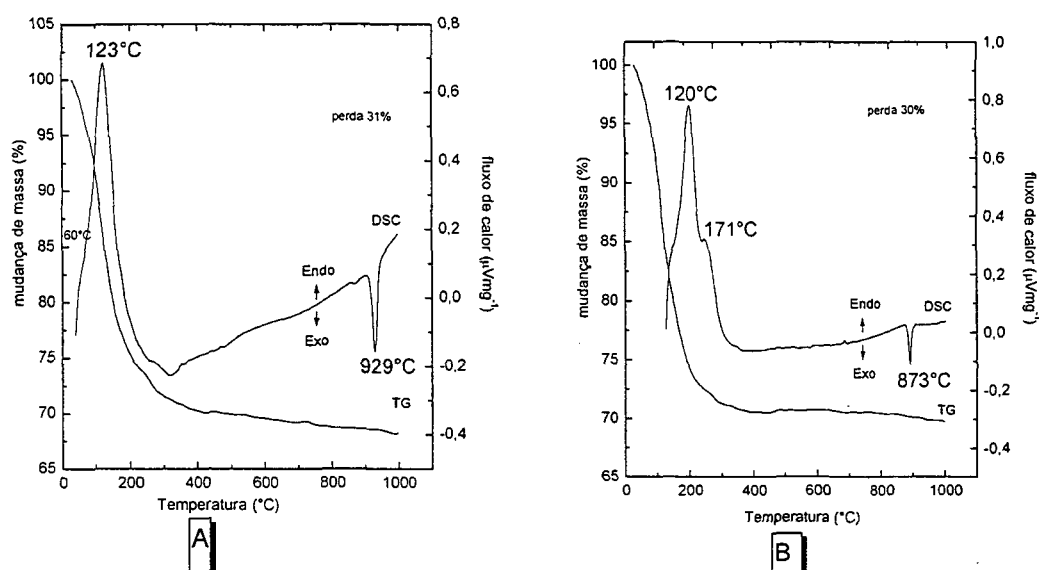
FIGURA 4.40: ESPECTRO DE RPE DO SÓLIDO COM COBRE OBTIDO DA SÍNTESE 3.8, APÓS A LAVAGEM EM EXTRATOR SOXHLET (EM TEMPERATURA AMBIENTE).



4.8 e- Análise Térmica- TG e DSC dos compostos imobilizados em zeólita

As análises térmicas das zeólitas com ferro e com cobre são apresentadas na Figura 4.41, 4.42, 4.43.

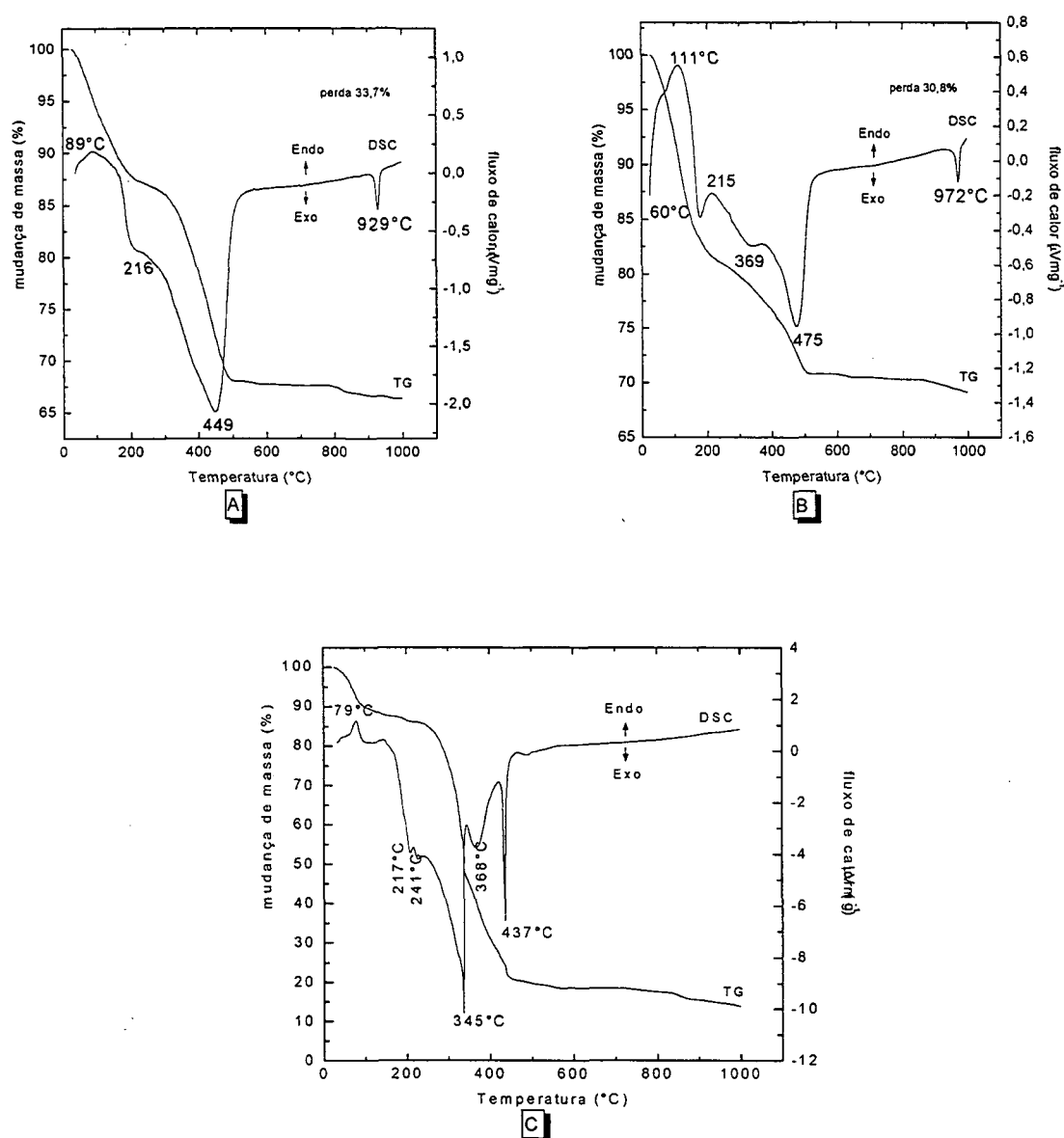
FIGURA 4.41: TG E DSC DAS ZEÓLITAS, (A) COM FERRO; (B) COM COBRE.



Podemos observar a partir dos gráficos da Figura 4.41 que existem algumas diferenças entre a zeólita que teve seus cátions Na^+ trocados por cobre ou ferro. No caso da zeólita com ferro (A) ocorre uma perda de umidade a 123°C e com cobre (B)

à 120°C. Mas a maior diferença se dá na temperatura em que ocorre a destruição da estrutura da zeólita, a 929°C para a zeólita com ferro e a 873°C para a zeólita com cobre. Essa variação provavelmente é resultado da diferença de coordenação dos íons Fe (III) e Cu (II) como substituintes do sódio na estrutura zeolítica.

FIGURA 4.42: TG E DSC DAS SÍNTESES: (A) SÓLIDO OBTIDO PELA REAÇÃO DE FEZEO+HBPA EM TOLUENO E LAVADO EM EXTRATOR SOXHLET (SÍNTESE 3.6.4); (B) SÓLIDO OBTIDO PELA REAÇÃO DE ZEÓLITA PURA+COMPLEXO (SÍNTESE 3.7); (C) COMPLEXO PURO (PRECIPITADO ANTES DA ADIÇÃO DA ZEÓLITA À SÍNTESE).



Podemos observar na Figura 4.42 (A), na qual parte-se da zeólita já contendo os íons Fe(III), que a temperatura de destruição da estrutura da zeólita se manteve

em 929°C, enquanto que para a síntese em que se utiliza a zeólita pura e posteriormente se adiciona o complexo, esta temperatura se modifica para 972°C (B). Esta observação indica que mesmo adicionando o complexo Fe-bpa à zeólita pura, algum tipo de interação do Fe ou Fe-complexo deve ocorrer com os grupos ligantes presentes na zeólita, visto que essa interação favoreceu a uma maior temperatura de destruição da estrutura zeolítica (Gráfico (B), 972°C).

No gráfico (C), que se trata do sólido precipitado durante a síntese com a zeólita pura, ocorre uma perda de massa de 75%, que corresponde à massa que seria perdida pelo composto **1**. No processo de perda de massa ocorre a “queima” de todos os elementos relativos ao ligante (C, H, N e O) e ao final o único elemento restante é o ferro.

Os picos bem resolvidos em 345, 368 e 437°C do complexo puro (Gráfico C) foram substituídos por picos largos e levemente deslocados para temperaturas maiores na amostra do complexo imobilizado (Gráfico B). Este resultado é esperado para materiais encapsulados indicando a dificuldade de queima da matéria orgânica. A ausência do pico em 345°C nos compostos encapsulados pode ser indicativo da diferença de estruturas formadas em solução homogênea (complexos binucleares) e na superfície ou dentro dos poros da zeólita (complexos mononucleares).

A análise de TG da síntese com Fezeo+Hbpa, em tolueno (Figura 4.42 (A)), mostrou uma perda de massa de 20%, a qual corresponde aos ligantes coordenados.

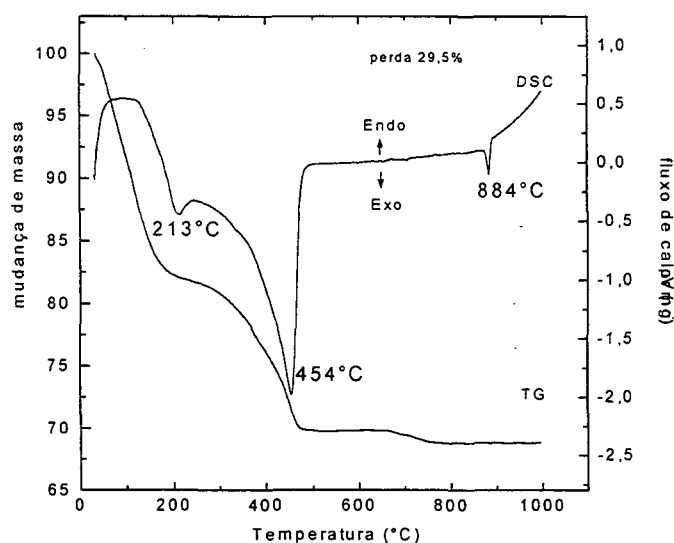
Usando como base para o cálculo a zeólita contendo 3,6% de ferro, para esta amostra a relação Fe/C de 0,25 foi obtida, concordando com os resultados de EAA e análise elementar (Tabela 4.11). Esta relação é mais próxima de 1Fe:2bpa (Fe/C=0,18) do que 1Fe:1bpa (Fe/C=0,36). O que indicaria que a síntese em tolueno pode ter favorecido a obtenção de complexos com coordenação de dois ligantes por

átomo de ferro. A diferença entre os valores 0,18 e 0,25 indica a presença de átomos de ferro livres, que foi confirmado através de RPE pela presença de sinais de interação Fe-Fe.

A análise de TG do sólido obtido pela adição de complexo à zeólita pura (Figura 4.42 (B)), mostrou uma perda de massa de 11% indicando que pouca matéria orgânica estava presente no sólido e consequentemente a pequena imobilização do complexo de ferro por este método. A relação Fe/C de 0,16 indica a formação de uma estrutura mononuclear (1Fe:2bpa). Esta atribuição também foi confirmada pelo RPE, pela ausência do sinal em $g = 2$.

Na Figura 4.43 é apresentada a TG/DSC da zeólita com cobre+Hbpa. Podemos notar que a temperatura de quebra do retículo da zeólita não se modifica muito em relação à Cuzeo pura, indicando que apesar da reação de Hbpa com a zeólita de Cu(II), a estrutura da zeólita não se alterou significativamente.

FIGURA 4.43: TG/DSC DO SÓLIDO OBTIDO PELA REAÇÃO DE CuZEO+HBPA



A pequena perda de massa que corresponde à matéria orgânica (14%) demonstra uma eficiência baixa de imobilização. O perfil da curva para DSC é similar

ao observado para as amostras obtidas a partir da zeólita já metalada com ferro, o que indica o mesmo tipo de interação com a estrutura.

4.9) Estudo da Ação Catalítica dos compostos de ferro frente às reações de oxidação de alcanos e alcenos

A observação de uma possível espécie intermediária verde na adição de peróxido ao composto **1**, o qual poderia atuar como um catalisador conforme observado por Que e colaboradores⁽¹⁸⁾, incentivou a pesquisa de reações de oxidação usando os compostos sintetizados.

Foram feitos vários testes catalíticos de oxidação de cicloexano, onde investigou-se as condições de reação mais apropriadas para a obtenção de melhores rendimentos. Foram usados como catalisadores os compostos **1** e **2** em reações em meio homogêneo e os compostos imobilizados em zeólitas em meio heterogêneo. As condições usadas e os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12: RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO:

Reação	catalisador	oxidante	solvente	T (h)	proporções	% ol	% ona
1	A	H ₂ O ₂	ACN	1	1c:20o:500s	---	---
2	A	PhIO	ACN	1	1c:10o:500s	---	---
3	K	H ₂ O ₂	ACN	5	1c:20o:500s	---	---
4	K	H ₂ O ₂	ACN/DCM	5	1c:20o:500s	---	---
5	fezeo	H ₂ O ₂	ACN/DCM	5	1c:20o:500s	4	2
6	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN/DCM	3	1c:20o:500s	~1	~1
7	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:5o:2305s	---	---
8	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:10o:3302s	---	---
9	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:5o:1000s	---	---
10	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:10o:1000s	---	---
11	Comp. 1	PhIO	ACN	3	1c:5o:1000s	---	---
12	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:10o:1000s	~1	---
13	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:20 b :20o:500s	---	---
14	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:20o:500s	4	---
15	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	6	1c:20o:500s	5	---
16	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	3	1c:100o:500s	3	5
17	Comp. 1	H ₂ O ₂	ACN	6	1c:100o:500s	3	4

LEGENDA: OL = CICLOEXANOL, ONA = CICLOEXANONA, FEZEO = ZEÓLITA METALADA COM FERRO SEM O LIGANTE, ACN = ACETONITRILA, DCM = DICLOROMETANO, **b** = IMIDAZOL, C = CATALISADOR, O = OXIDANTE, S = SUBSTRATO, PHIO = IODOSOBENZENO, --- = NÃO HOUE A FORMAÇÃO DO PRODUTO OU A FORMAÇÃO FOI INFERIOR A 1%, A = ZEÓLITA PREPARADA NA PROPORÇÃO 1Fe³⁺:1 HBPA, EM METANOL, S/ LAVAR, K = ZEÓLITA PREPARADA NA PROPORÇÃO 1Fe³⁺:2 HBPA, EM TOLUENO, LAVADO (DESCRITO NA TABELA 4.11).

Além das reações apresentadas, muitas outras foram feitas tentando se obter melhores rendimentos. Pode-se observar que os testes com os compostos imobilizados em zeólita não levaram a rendimento considerável (reações 1 a 4). Os

resultados apresentados sugerem que a baixa eficiência catalítica dos compostos estudados pode estar relacionado com o arranjo estrutural do complexo no sólido zeolítico. Nos compostos de ferro o ligante está ocupando três pontos de coordenação do ferro e a zeólita os outros três (como indicado pela relação Fe/C, e ilustrado na Figura 4.35). Este arranjo não permite nenhum ponto favorável à coordenação do oxidante para a obtenção de uma espécie catalítica ativa. A zeólita somente metalada com ferro, sem a presença do ligante, apresentou rendimentos maiores (4% para o álcool, reação 5) do que a zeólita com o ligante. Possivelmente, nessa situação, há uma maior disponibilidade do ferro para interagir com o oxidante e formar uma espécie intermediária ativa para promover a reação de oxidação. No entanto, esta espécie catalítica não é eficiente e o resultado da oxidação de cicloexano a álcool é baixo.

Nas reações utilizando H_2O_2 os baixos resultados observados também podem ser atribuídos ao desproporcionamento deste oxidante na presença de zeólita metalada.

Quando os complexos foram utilizados em solução (catálise homogênea) foram obtidos resultados um pouco mais expressivos. A reação 14 resultou na formação de 4% de álcool, o que significa um aumento com relação às outras reações (reações 1 a 4), no entanto, este resultado ainda é muito inferior a resultados de oxidações na presença de catalisadores⁽¹⁸⁾.

Aumentando-se o tempo de reação de 1 h para 6 horas o rendimento da reação aumenta para 5% para o álcool. Um tempo maior do que 6 h de reação não levou a rendimentos superiores para as mesmas proporções. Em tempos maiores de reação pode ocorrer evaporação dos produtos ou ainda à degradação do catalisador ou do doador de oxigênio.

O aumento da relação catalisador:oxidante de 1:20 para 1:100 resultou em um aumento da conversão do substrato aos produtos de 4% a 5% nas reações 14 e 15 e um rendimento global de 8% na reação 16. No entanto, observa-se que a seletividade da reação foi alterada para o produto cetona, sugerindo que com o aumento do oxidante pode ter favorecido mecanismos de reação que levem à formação deste produto ou ainda pode ter favorecido a formação de cetona a partir do próprio álcool já formado.

Foi usado também a base heterocíclica imidazol (**b**) em uma das reações para investigar sua possível atuação como co-catalisador da reação, facilitando a deprotonação do peróxido. No entanto, essa adição não melhorou o rendimento da reação (reação 13).

O composto **1** foi investigado como catalisador na reação de oxidação de cicloexeno. A ativação de alcenos é mais fácil visto que requer menos energia que a ativação de substratos com ligação simples. Por isso, para a reação com alcenos deveria ser esperada uma ação catalítica melhor, um rendimento de epóxido próximo de 40%, como é observado para compostos modelo do tipo não-heme⁽¹⁸⁾. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.13.

Na oxidação do cicloexeno é esperada a formação do epóxido correspondente como produto principal da reação através da via catalítica. No entanto, álcool e cetona também podem ser observados no Esquema 4.2.

ESQUEMA 4.2: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO.

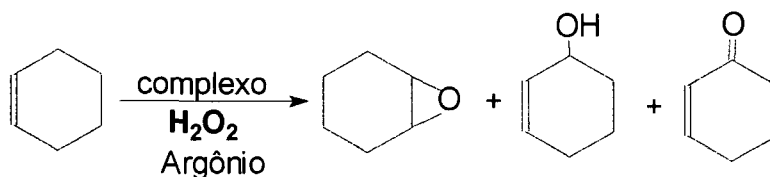


TABELA 4.13: RESULTADOS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO, USANDO O COMPOSTO 1 COMO CATALISADOR:

Reação	Solvente DCM:ACN	Tempo (h)	Proporção	Epóxido (%)	2-cicloexen-1-ol (%)
18	1 : 0,5	3	1c: 1o: 500s	-----	23
19	1 : 1	3	1c: 1o: 500s	< 1	28
20	1 : 0,5	3	1c: 20o: 500s	< 1	< 1
21	0,5 : 1	3	1c: 1o: 500s	< 1	15
22	0,25 : 1	3	1c: 1o: 500s	< 1	21

LEGENDA: ACN = ACETONITRILA, DCM = DICLOROMETANO, C = CATALISADOR, O = OXIDANTE, S = SUBSTRATO. OS RENDIMENTOS DE CETONA NÃO FORAM INDICADOS PORQUE NÃO FOI OBSERVADA A FORMAÇÃO DESTE PRODUTO.

Observou-se que nas reações de oxidação de cicloexeno, utilizando o composto **1** como catalisador e H₂O₂ como oxidante, formou-se preferencialmente o álcool alílico, sendo que uma baixa conversão ao epóxido foi observada e nenhuma formação de cetona.

Devido à observação de uma possível espécie μ -peroxo com máximo em 672 nm para a reação do composto **1** e peróxido de hidrogênio, e amplamente divulgada na literatura como espécie catalítica ativa para compostos desse tipo^(4, 18), esperava-se observar atividade catalítica para o composto **1** frente à reação com peróxido de hidrogênio. No entanto isto não foi observado. Um estudo de Que e colaboradores⁽¹⁸⁾ indicou que para que compostos não-hêmicos apresentem atividade catalítica é necessário que possuam dois ligantes lábeis em posição cis, sendo que uma das posições deve ser ocupada pelo oxidante para formar a espécie catalítica radicalar, e a outra posição deve ficar livre para interagir com o substrato⁽¹⁸⁾. Tal situação não

é observada no composto **1** onde os possíveis ligantes lábeis são os íons cloretos, os quais estão coordenados em posição anti (Figura 4.4) .

Os testes catalíticos com o composto **2** foram efetuados em menor número por este complexo não ter a estrutura resolvida por difração de raios X, e também por não ter sido observada a formação de uma possível espécie intermediária pela interação com o agente oxidante como foi observado para o composto **1**. Os resultados para oxidação de cicloexano não apresentaram formação considerável de produtos. Os resultados da oxidação de cicloexeno estão colocados na Tabela 4.14.

TABELA 4.14: MELHORES RESULTADOS CATALÍTICOS DO COMPOSTO **2**, EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ALCENOS:

Reação	DCM:ACN	Tempo (h)	Proporção	Epóxido (%)	2-cicloexen-1-ol (%)
23	1 : 0,5	3	1c:0,25o:500s	----	----
24	1 : 0,5	3	1c:1o:500s	9	46
25	0,5 : 1	3	1c:1o:500s	0	25
26	0,5 : 1	3	1c:0,25o:500s	3	71
27	1 : 1	3	1c:0,5o:500s	3,5	-----

LEGENDA: C = CATALISADOR, O = H₂O₂, DCM = DICLOMETANO, ACN = ACETONITRILA.

Observa-se que na oxidação catalítica de cicloexeno, semelhante ao observado para composto **1**, o produto preferencial é o álcool alílico com alguns resultados muito expressivos como na reação 26. A produção de álcool nas reações de oxidação de alcenos sugere uma via radicalar de catálise que pode ser favorecida pela estrutura adequada do composto **2**. No entanto não foram encontrados na literatura trabalhos com compostos similares que suportem estas conclusões.

4.10- Estudo da Reatividade dos Compostos 1 e 2 Frente à Hidrólise de Bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP)

A obtenção de complexos binucleares de ferro com o ligante Hbpa, o qual mimetiza a esfera de coordenação dos átomos de ferro no sítio ativo das fosfatases ácidas púrpuras, motivou o estudo desses compostos como modelos de sua função frente à hidrólise de fosfatos.

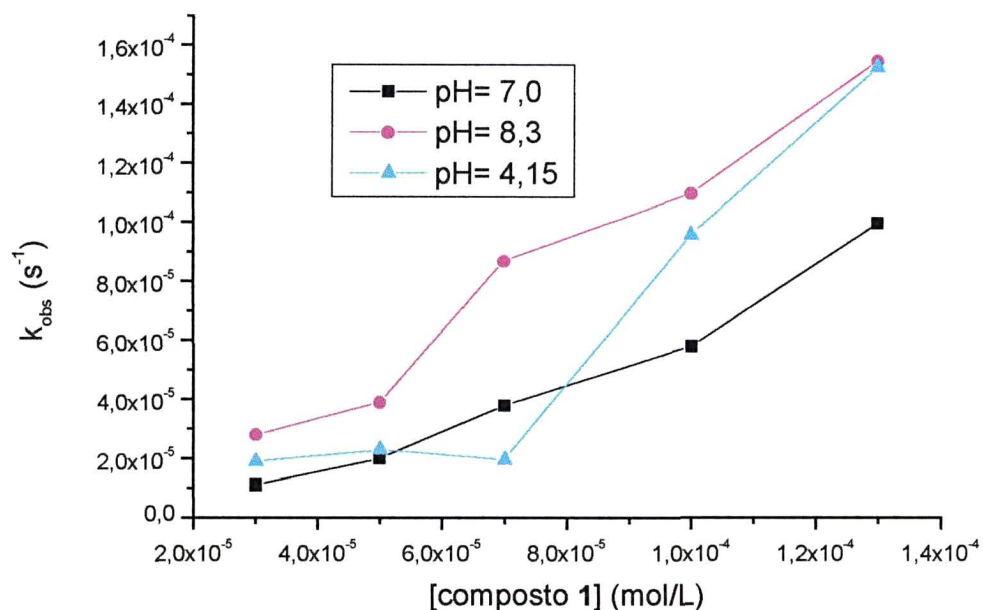
Nesse estudo foi acompanhada a hidrólise do bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato em condições diferenciadas de pH, concentração de substrato e concentração do complexo.

Os resultados obtidos para as constantes de velocidade de hidrólise do bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato são similares aos observados na literatura^(7, 30, 54, 55, 16, 56 13) para compostos semelhantes ao composto **1** e **2**. Os valores de constante de velocidade de reação, em sua maioria, estão na ordem de 10^{-4} s^{-1} , porém as reações reportadas na literatura normalmente são feitas à 50°C.

4.10.1- Efeito da variação da concentração dos compostos 1 e 2

O estudo foi feito em pH's 7,0, 8,3 (Tampão Hepes) e 4,15 (Tampão Mes), com a concentração do substrato (bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato) de $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ a 25°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.44. Os valores de k_{obs} estão apresentados nas Tabelas II.1 e II.3 para os compostos **1** e **2**, respectivamente, no Apêndice II.

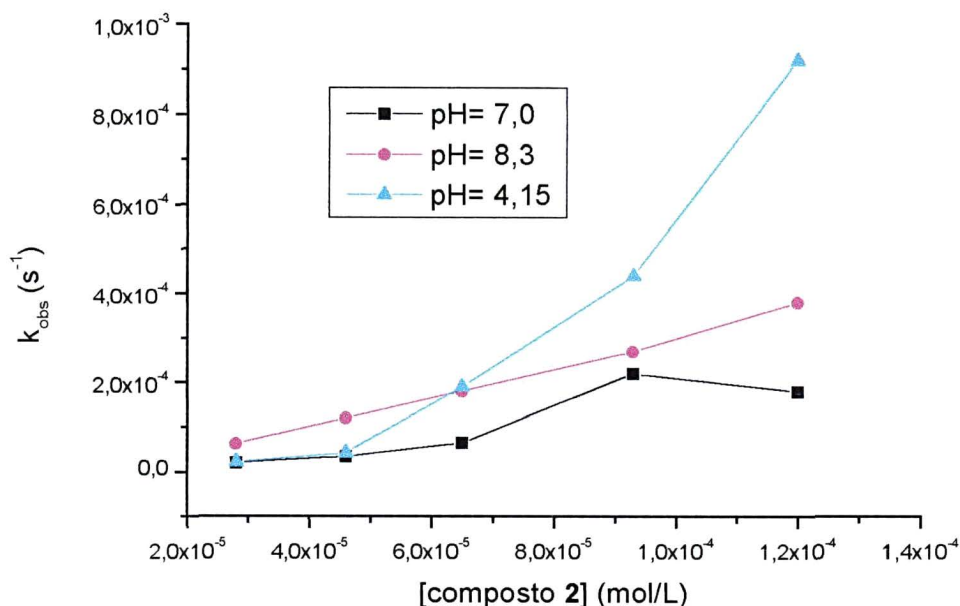
FIGURA 4.44: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 1.



Para ambos os compostos observa-se um aumento da constante de velocidade k_{obs} com o aumento de sua concentração.

Para o composto 1 pode-se calcular um aumento da constante de velocidade de reação de apenas 9 vezes (em pH 7,0) com o aumento da concentração do catalisador (de $3,0 \times 10^{-5}$ para 13×10^{-5} mol/L). Considerando-se a maior concentração em cada pH ocorre um aumento de 48, 74 e 73 vezes para os pH's 7,0, 8,3 e 4,15 respectivamente, em relação à hidrólise não-catalisada⁽⁵⁷⁾ ($2,1 \times 10^{-6} s^{-1}$).

FIGURA 4.45: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO 2.



Para o composto **2** observa-se que um aumento de $3,0 \times 10^{-5}$ para 13×10^{-5} mol/L na concentração do complexo produz um aumento de 40 vezes (em pH 4,15) no valor do k_{obs} . Para a concentração de 13×10^{-5} mol/L, em cada pH, ocorre um aumento de 86, 181 e 430 vezes, para os pH's 7,0, 8,3 e 4,15 respectivamente, em relação à hidrólise não-catalisada do BDNPP ($2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)⁽⁵⁷⁾.

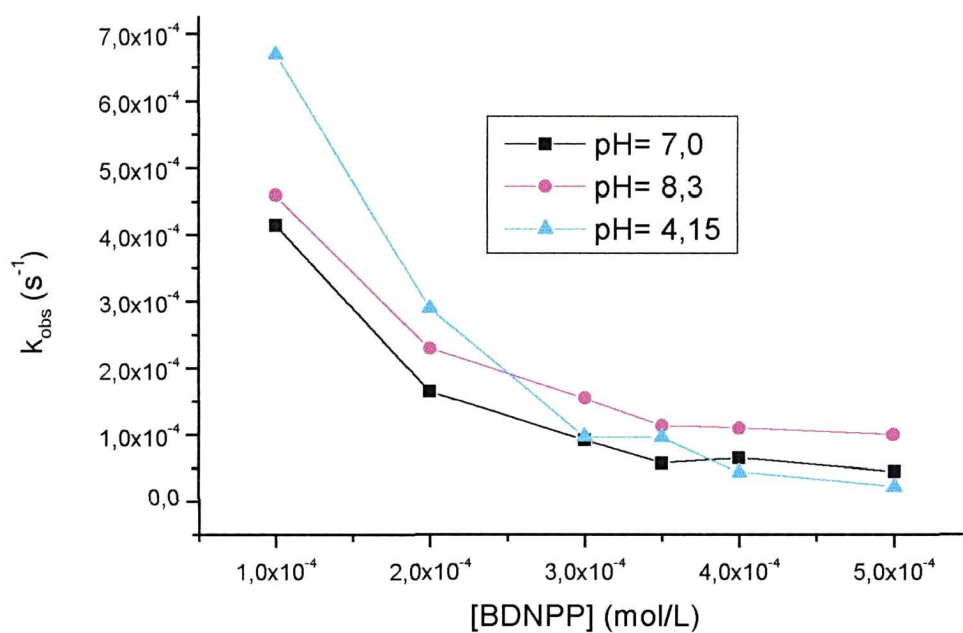
Pode-se observar que o efeito da variação do pH é mais significativo para concentrações de catalisador mais elevadas. Isto não foi observado para concentrações mais baixas, para as quais pode-se notar que os valores de k_{obs} são muito próximos.

O composto **2** atua mais efetivamente na hidrólise do BDNPP com relação a **1**. Os valores de k_{obs} para o composto **2** são entre 2 a 6 vezes maior do que os observados para o composto **1**. Esse comportamento pode estar refletindo a maior labilidade do composto **2**, como será discutido a seguir.

4.10.2- Efeito da concentração do substrato

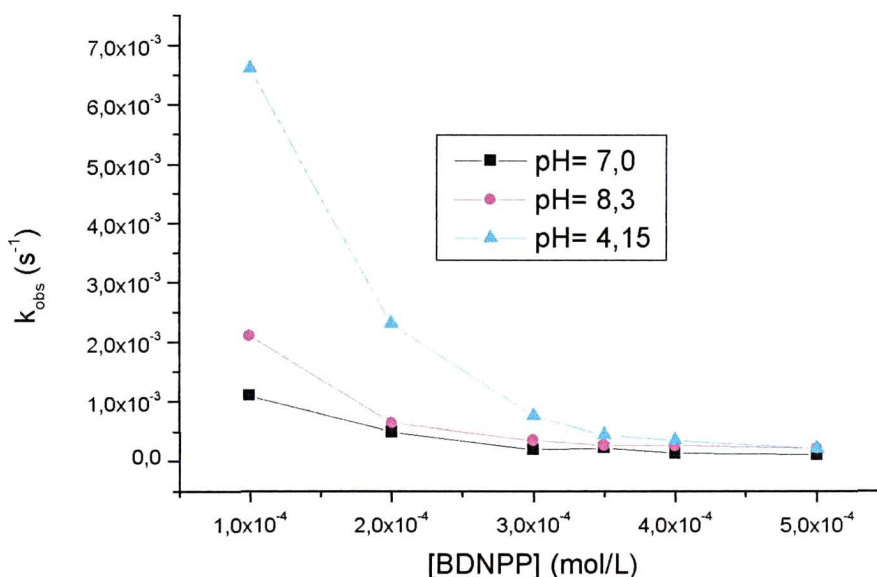
O estudo foi feito em pH's 7,0, 8,3 e 4,15, com a concentração dos compostos **1** e **2** de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L a 25°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.46, e os valores de k_{obs} estão relacionados nas Tabelas II.1 e II.3 no Apêndice II, para os compostos **1** e **2**, respectivamente.

FIGURA 4.46: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO, UTILIZANDO O COMPOSTO 1.



Considerando-se a proporção 1 composto **1**: 1 BDNPP em cada pH, ocorre um aumento de 198, 220 e 320 vezes no valor do k_{obs} para os pH's 7,0, 8,3 e 4,15 respectivamente, em relação à hidrólise não-catalisada ($2,1 \times 10^{-6} s^{-1}$).

FIGURA 4.47: VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO BDNPP COM A CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO, UTILIZANDO O COMPOSTO 2.

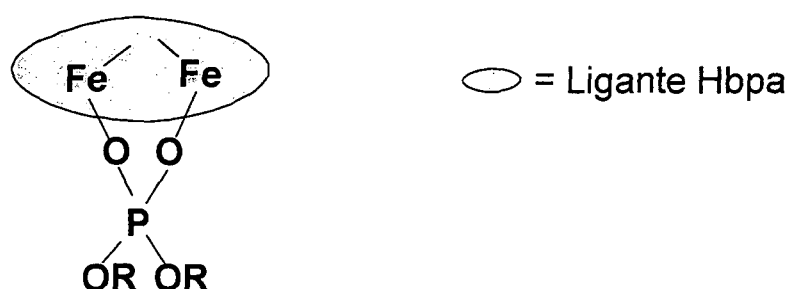


Pode-se observar um comportamento similar para os dois compostos (**1** e **2**). Entretanto, os valores de k_{obs} do composto **2** são superiores, chegando até a ordem de 10^{-3} s^{-1} . Considerando-se a proporção que mais se aproxima da relação estequiométrica 1 composto **2**: 1 BDNPP, em cada pH, ocorre um aumento de 520, 1000 e 3150 vezes para os pH's 7,0, 8,3 e 4,15 respectivamente, em relação à hidrólise não-catalisada ($2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) para o composto **2**. O fato de **2** ser mais eficiente na hidrólise de fosfatos já era esperado. Em sua esfera de coordenação há moléculas de água ligadas aos dois átomos de ferro e também uma ponte μ -acetato, as quais são mais lábeis que os cloretos e metóxidos que completam a esfera de coordenação de **1**.

Pode-se observar a partir dos resultados dos dois compostos que, com o aumento da concentração do substrato, o valor de k_{obs} da reação decai. Os maiores valores de k_{obs} são observados para a proporção catalisador : substrato próxima de 1:1. Valores mais expressivos de k_{obs} nessa proporção estequiométrica já foram

reportados na literatura^(57, 58). Talvez esse comportamento ocorra devido à saturação do complexo com o aumento do substrato no meio reacional. Essa saturação envolveria o fato de que o complexo forma com o fosfato um novo composto (proposto na Figura 4.48) e que o complexo original não se regenera no meio reacional para a coordenação de uma nova molécula de BDNPP. Em valores abaixo da proporção estequiométrica a ligação do substrato BDNPP não estaria sendo permanente e a hidrólise poderia estar sendo seguida de uma substituição do substrato já hidrolisado por uma nova molécula de BDNPP.

FIGURA 4.48: PROPOSTA DE UM NOVO COMPLEXO COM BDNPP:



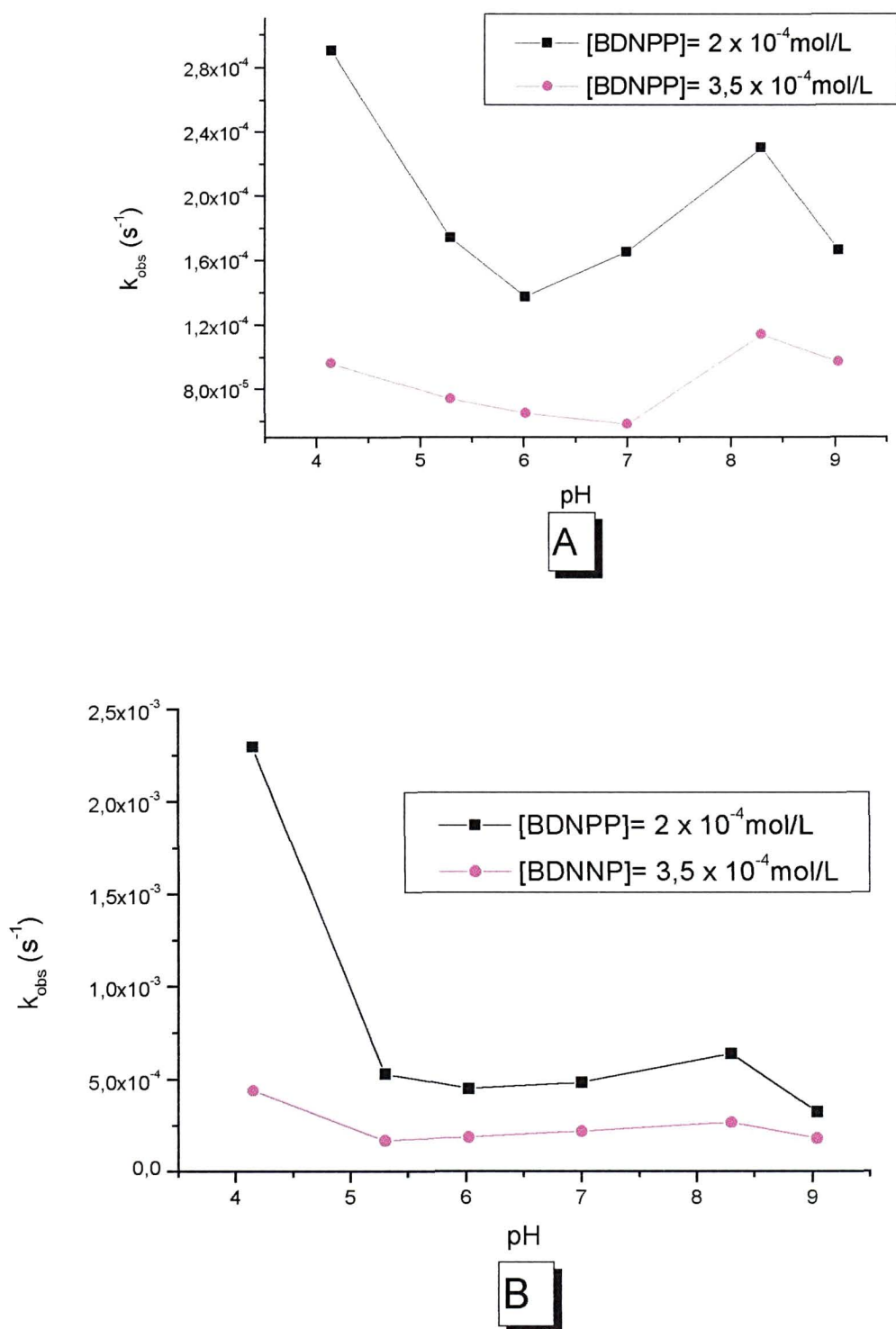
Esta proposta poderia ser mais explorada se fossem utilizadas condições experimentais de quantidade de substrato menores que a proporção 1:1, entretanto os compostos **1** e **2** impossibilitam essa condição devido a suas elevadas absorvidades molares. Quando a concentração dos compostos ultrapassa a do BDNPP a observação da banda do produto da hidrólise em 400 nm não pode ser acompanhada.

4.10.3- Efeito da variação do pH

As reações de hidrólise com variação de pH foram efetuadas nas condições de concentração de catalisador de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L e de substrato de 2×10^{-4} e $3,5 \times 10^{-4}$ mol/L. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.49 e os valores de

k_{obs} são apresentados nas Tabelas II.2 e II.4 no Apêndice II; para os compostos **1** e **2**, respectivamente.

FIGURA 4.49: EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH NA HIDRÓLISE DO BDNPP. (A) COMPOSTO **1**; (B) COMPOSTO **2**.



Pode-se observar que os dois compostos apresentam comportamentos parecidos quanto à variação do pH. Para a maioria dos experimentos efetuados o pH em que se observou a melhor atividade dos compostos foi de 4,15. Esse comportamento, no composto **2**, pode estar ocorrendo devido à protonação do grupo acetato que seria liberado e deixaria duas posições de coordenação em sin para o BDNPP. Para o composto **1** poderiam ser protonados o grupo metóxido com alguma labilização da ponte ou ainda a protonação dos fenóxidos, e liberação de algum sítio de coordenação para o substrato.

Pode-se observar que ocorre um aumento do valor de k_{obs} também para o pH = 8,3 principalmente para o composto **1**. Acredita-se que a hidrólise do fosfato na proteína ocorra pelo ataque de OH^- coordenado a um sítio de ferro ao grupo fosfato coordenado no sítio vizinho. O aumento do valor de k_{obs} para os compostos **1** e **2** com o aumento do pH deve ser provocado por um mecanismo similar ao proposto para as PAP's. É também descrito na literatura que ocorre um aumento do valor de k_{obs} devido à desprotonação de água ou álcool coordenados^(15, 16, 56), o que pode se aplicar ao composto **2**, que possui tanto água como álcool coordenados. Para o composto **1** os grupos cloreto e as pontes metóxido podem estar sendo substituídos pelo substrato e grupos hidróxido.

Também observa-se nos gráficos que os valores de k_{obs} não variam muito para a proporção catalisador:substrato de 1:3,5, como já foi discutido no item 4.10.2.

5- CONCLUSÕES

5.1- Compostos de Ferro com o Ligante Hbpa

- As análises do composto **1** apontaram para um composto de fórmula estrutural $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, a qual foi confirmada pela resolução da estrutura via difração de raios X em monocristal.
- Foi observado pela análise de infravermelho que o composto **2** apresenta o contra-íon ClO_4^- indicando que se trata de um composto carregado. Portanto a estrutura do composto **2** não poderia corresponder à $[\text{L Fe}^{\text{III}} (\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Fe}^{\text{III}} \text{L}]$ estrutura comumente observada para outros ligantes tridentados^(27, 28, 29). As análises de C, H e N e principalmente a espectrometria de massa indicam a formação de um composto binuclear de fórmula $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- As análises indicam que o composto **3** também se trata de um binuclear de fórmula $[\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\mu\text{-CH}_3\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As análises através de voltametria cíclica indicam uma labilidade dessa estrutura em solução.
- As análises de C, H, N, condutividade, infravermelho e espectroscopia eletrônica para o composto **4** são indicativas de duas estruturas possíveis: uma tetranuclear $([\text{Fe}_4(\text{bpa})_4(\text{OH})_4(\text{OAC})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e outra binuclear $(([\text{Fe}_2(\text{bpa})_2(\text{OH})_2(\text{OAC})] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}))$. O estudo de voltametria cíclica do composto **4** apresentou quatro ondas de redução, as quais poderiam ser indicativas da

presença de quatro sítios de ferro (tetrâmero), ou de uma instabilidade do composto em solução. Não foram reportados na literatura comportamentos similares para estruturas tetranucleares, o que nos leva a sugerir uma estrutura binuclear para o composto.

- Não foi obtido um composto mononuclear de ferro com o Hbpa, como é observado para compostos de níquel e manganês com o mesmo ligante^(27, 28). Para os compostos de ferro foram obtidos complexos binucleares mesmo nas sínteses cuja estequiometria utilizada deveria favorecer à formação de um mononuclear.

5.2- Sólidos Obtidos Pelo Encapsulamento dos Compostos em Zeólita NaY

Os compostos obtidos pela imobilização de ligante Hbpa em zeólita metalada com Fe(III) levaram às seguintes conclusões:

- A mudança de proporção Fe^{3+} : Hbpa de 1:1 para 2:1, não levou a uma maior complexação do metal pelo ligante.
- O uso de tolueno como solvente aumentou a complexação e a coordenação observada está na proporção 2Hbpa:1Fe. Porém, o excesso de carbono observado pode ser devido ao ligante estar aderido à zeólita sem estar coordenado.
- As lavagens em extrator Soxhlet destas amostras retiram ferro e carbono na mesma proporção, enquanto que nas sínteses em metanol ocorre maior extração de ferro livre.
- O tolueno é mais efetivo na complexação, talvez porque este solvente proporcionou uma maior temperatura de reação favorecendo a difusão do ligante para dentro dos poros da zeólita.

- As análises de TG/DSC do sólido obtido da síntese com o complexo em solução, e posterior adição da zeólita pura, indicam que pode ter se formado na superfície da zeólita um composto similar ao composto **1**.
- A complexação do cobre pelo ligante Hbpa é muito maior que com ferro. A interação pode estar ocorrendo em quase todos os sítios, porém interação do complexo de cobre formado com a zeólita é muito menor que do ferro e as lavagens com NaCl removem praticamente todo o complexo formado da zeólita.

5.3- Estudo da Ação Catalítica dos Compostos

Pode-se observar que os complexos **1** e **2** não apresentaram boa atividade catalítica com relação à oxidação de compostos orgânicos. Muitas reações foram efetuadas e os rendimentos não foram apreciáveis. Com o composto **1**, que possui estrutura resolvida por difração de raios X, isto poderia ser explicado pela coordenação em posição anti dos cloretos, possíveis sítios lábeis para a coordenação do oxidante. Tal estrutura não cria uma situação adequada para a formação da espécie intermediária catalítica. Este fato foi observado por Que e colaboradores, trabalhando com compostos similares⁽¹⁸⁾.

Os compostos **1** e **2** apresentaram bons resultados como modelo de fosfatase ácida púrpura com valores de k_{obs} elevados que chegaram até a ordem de 10^{-3} s^{-1} . Este valor ainda é pequeno se comparado com a enzima in vitro, que possui um k_{obs} de 10^{-2} s^{-1} em pH 7⁽⁵⁹⁾, mas apresenta-se bastante significativo quando comparado com outros compostos-modelo de cobre e ferro reportados na literatura^(6, 7, 13, 15, 17, 57).

O composto **2** aumenta em até 3000 vezes a velocidade da reação se comparado à velocidade de reação na ausência de catalisador. Normalmente são reportados na literatura complexos de ferro como modelo para as PAP's que aumentam a velocidade em apenas 100 vezes⁽⁴⁾. Os compostos **1** e **2** podem ser usados como modelos frente à reação de hidrólise de fosfatos, para as PAP's.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) KREBS, B.; WESTERHEIDE, L.; PASCALY, M., Methane Monooxygenase and its Related Biomimetic Models, **Current Opinion in Chemical Biology**, n. 4, p. 235-241, 2000.
- 2) SHTEINMAN, A A; TURKHAN, V. M.;GRISTSENKO, O N.; NORDLANDER, E., Design and Synthesis of a New Models for Diiron Biosites, **Journal of Inorganic Biochemistry**, n. 79, p. 41-46, 2000.
- 3) WANG, S.; WANG, L.; WANG, X.; LUO, Q., Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a New Tripodal Ligand Containing Imidazole and Phenolate Moieties and its Iron(III) Complexes, **Inorganica Chimica Acta**, n. 254 (1), p. 71-77, JAN 1, 1997.
- 4) FONTECAVE, M.; MÉNAGE, S.; DUBOC-TOIA, C.; Functional Models of Non-Heme Diiron Enzymes, **Coordination Chemical Reviews**, n. 178-180, p. 1555-1572, 1998.
- 5) DU BOIS, J.; MIZOGUCHI, T. J.; LIPPARD, S. J.; Understanding the Dioxygen Reaction Chemistry of Diiron Proteins Through Synthetic Modeling Studies, **Coordination Chemistry Reviews**, n. 200-202, p. 443-485, 2000.
- 6) BURSTYN, J. N.; DEAL, K. A, Mechanistic Studies of Dichloro(1,4,7-Triazacyclononane) Copper(II)- Catalyzed Phosphate Diester Hydrolysis, **Inorganic Chemistry**, n. 35, p. 2792-2798, 1996.
- 7) BURSTYN, J. N.; DEAL, K. A, Selective Catalytic Hydrolysis of a Simple Phosphodiester by a Macrocyclic Copper(II) Complex, **Inorganic Chemistry**, n. 32, p. 3585-3586, 1993.

- 8) SCHENCK, G.; KORSINCZKY, M. L. J.; HUME, D. A.; HAMILTON, S.; DEJERSEY, J., Purple acid Phosphatases from Bacteria: Similarities to Mammalian and Plants Enzymes, **Gene**, n. 255, p. 419-424, 2000.
- 9) NEVES, A.; BRITO, M. A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W., $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ Complexes as Synthetic Analogues for the Oxidized and Reduced forms of Purple acid Phosphatases, **Inorganic Chemistry**, n. 35, p. 2360-2368, 1996.
- 10) LAMBERT, E., et. al., Synthesis, Structural, Magnetic, and, Redox Properties of Asymmetric Diiron Complexes with a Single Terminally Bound Phenolate Ligand. Relevance to the Purple Acid Phosphatase Enzymes, **Journal of American Chemical Society**, n. 119, p. 9424-9437, 1997.
- 11) CASTAÑÓN-FERNANDEZ, J.; FERNÁNDEZ-ABEDUL, M. T.; COSTA-GERCÍA, A., Kinetic Determination of Acid Phosphatase Activity by Double Injection Flow Analysis with Electrochemical Detection, **Analytica Chimica Acta**, n. 413, p. 103-108, 2000.
- 12) CALVO-MARZAL, P.; ROSATTO, S. S.; GRANJEIRO, P. A.; AOYAMA, H.; KUBOTA, L. T., Eletroanalytical Determination of acid Phosphatase Activity by Monitoring P-Nitrophenol, **Analytica Chimica Acta**, n. 441, p. 207-214, 2001.
- 13) TROGLER, W. C.; DE ROSCH, M. A., Hydrolysis of Phosphodiesteres with Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), and Pt(II) Complexes, **Inorganic Chemistry**, n. 29, p. 2409-2416, 1990.
- 14) KIMURA, E., Dimetallic Hydrolases and their Models, **Current Opinion in Chemical Biology**, n. 4, p. 207-213, 2000.
- 15) SADLER, N. P.; CHUANG, C. C.; MILBURN, R.M., Iron (III)-Promoted Hydrolysis of 4-Nitrophenyl Phosphate, **Inorganic Chemistry**, n. 34, p. 402-404, 1995.

- 16) YOUNG, M. J.; WAHNON, D.; HYNES, R. C.; CHIN, J., Reactivity of Copper(II) Hydroxides and Copper (II) Alkoxides for Cleaving an Activated Phosphate Diester, **Journal of American Chemical Society**, n. 117, p. 9441-9447, 1995.
- 17) WILLIAMS, N. H.; LEBUIS, A. M.; CHIN, J., A Structural and Functional Model of Dinuclear Metallophosphatases, **Journal of American Chemical Society**, n. 121, p. 3341-3348, 1999.
- 18) QUE, L. JR.; COSTAS, M.; CHEN, K., Biomimetic Nonheme Iron Catalysts for Alkane Hydroxylation, **Coordination Chemical Reviews**, n. 200-202, p. 517-544, 2000.
- 19) WECKHUUSEN, B. M., et. al., Zeolite Encaged Cu(Histidine) Complexes as Mimics of Natural Cu Enzymes, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, (34), n. 23/24, p. 2652-2655, 1995.
- 20) SMART, L.; MOORE, E., **Solid State Chemistry: An Introduction**, T. J. Press Ltda, Cornwall, 1995.
- 21) XAVIER, C. R., **Estudo do encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita NaY. Caracterização dos produtos e estudo da atividade catalítica**. Curitiba, 1998. Tese (Mestre em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.
- 22) BESSEL, C. A.; ROLISON, D. R., Topological Redox Isomers: Surface Chemistry of Zeolite-Encapsulated Co(Salen) and $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Complexes, **Journal of Physical Chemistry B**, n. 101, p. 1148-1157, 1997.
- 23) NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F., 17^a REUNIÃO ANUAL DA SBQ, **Anais**, Imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos, n. Q1084, 1994.
- 24) NAKAGAKI, S.; XAVIER, C. R.; WOSNIAK, A. J.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P.; DENICOLÓ, I.; KUBOTA, L. T., Synthesis and Characterization of Zeolite-

Encapsulated Metalloporphyrins, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 168, p. 261-276, 2000.

25) JACOB, R. C.; VARKEY, S. P.; RATNASAMY, P., Selective Oxidation Over Copper and Manganese Salens Encapsulated in Zeolites, **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 22, p. 465-474, 1998.

26) BENNUR, T. H.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P., EPR Spectroscopy of Copper and Manganese Complexes Encapsulated in Zeolites, **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 48, p. 111-118, 2001.

27) DRECHSEL, S. M.; RODRIGUES, M. B.; DA CUNHA, C. J. E VENCATO, I., IX BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, **Anais**, Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopical and Eletrochemical Properties of Manganese (III) complex $[Mn(bpa)_2].PF_6$, p. 111, 1998.

28) DRECHSEL, S. M.; TAVARES, F. E BUDEL, M. V., EIGHT INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOINORGANIC CHEMISTRY, **Anais**, Synthesis and Characterization of a Binuclear Manganese (III, IV) complex with the Ligand Hbmpa, p. G09, 1997.

29) NEVES, A.; DE BRITO, M. A.; VENCATO, I.; DRAGO, V.; GRIESAR, K.; HAASE, W.; MASCARENHAS, Y. P., Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Binuclear Iron(III) Complex as a Model for the Purple Acid Phosphates, **Inorganica Chimica Acta**, n. 5, p. 214, 1993.

30) BUNTON, C. A.; FARBER, S. J.; The Hydrolysis of Bis-(2,4-Dinitrophenyl) Phosphate, **Journal of Organic Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 767-772, 1969.

31) BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAN, J., **Vogel Análise Inorgânica Quantitativa**, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.

- 32) RAWJI, G. H.; YAMADA, M.; SADLER, N. P.; MILBURN, R. M., Cobalt(III)-Promoted Hydrolysis of 4-Nitrophenyl Phosphate: the role of Dinuclear Species, **Inorganica Chimica Acta**, n. 303, p. 168-174, 2000.
- 33) BRADLEY, D.C.; MEHROTRA, R.C.; GAUR, D.P. **Metal Alkoxides**, Academic Press, Londres, 1978.
- 34) VISWANATHAN, R. et. al., Synthesis, Structure, Spectra and Redox Chemistry of Iron(III) Complexes of Tridentate Pyridyl and Benzimidazolyl Ligands, **Journal Chemical Society Dalton Transactions**, p. 2519-2525, 1996.
- 35) LE GALL, F., DEBIANI FF, CANESCHI A, CINELLI P, CORNIA A, FABRETTI AC, GATTESCHI D., Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Characterization of Four Beta-Diketonate-Alkoxide Iron(III) Dimers. Dependence of the Magnetic Properties on Geometrical and Electronic Parameters, **Inorganica Chimica Acta**, n. 262, p. 123-132, Oct 1, 1997.
- 36) KREBS, B.; SCHEPERS, K.; BREMER, B.; HENKEL, G.; ALTHAUS, E.; MULLERWARMUTH, W.; GRIESAR, K.; HAASE, W., Model Compounds for the Oxidized Uteroferrin Phosphate Complex with Novel Dinucleating Ligands Containing Phenolate and Pyridine Donors, **Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 33, p. 1907-1914, 1994.
- 37) WANG, J.; Mashuta, M. S.; Sun, Z. M.; Richardson, J. F.; Hendrickson, D. N.; Buchanan, R. M., Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Unsymmetrical (Mu-Oxo)Diiron(III) Complexes Containing Polyimidazole Ligands, **Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 35, p. 6642-6643, Nov 6, 1996.
- 38) BORER, L.; THALKEN, L.; CECCARELLI, C.; GLICK, M.; ZHANG, J. H.; REIFF, W. M., Synthesis and Characterization of a Hydroxyl-Bridged Iron(III) Dimer of N,N'-Ethylenebis(Salicylamine), **Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 22, p. 1719-1724, 1983.

- 39) NIE, H.; AUBIN, S. M. J.; MASHUTA, M. S.; WU, C. C.; RICHARDSON, J. F.; HENDRICKSON, D. N.; BUCHANAN, R. M., Synthesis, Crystal-Structure, and Properties of a Polyimidazole Diiron(II) Complex - A New Model of the Active-Site of Purple Acid-Phosphatase, **Inorganic Chemistry**, n. 9, v. 34, p. 2382-2388, 1995.
- 40) QUE, L. JR.; NORMAN, R. E.; HOLZ, R. C.; MENAGE, S.; OCONNOR, C. J.; ZHANG, J. H., Structures and Properties of Dibridged (μ -Oxo)Diiron(II) Complexes- Effects of the Fe-O-Fe Angle, **Inorganic Chemistry**, n. 23, v. 29, Nov 14, p. 4629-4637, 1990.
- 41) WU, C-H S.; ROSSMAN, G. R.; GRAY, H. B.; HAMMOND, G. S.; SCHUGAR, H. B., Chelates of Beta-Diketones .6. Synthesis and Characterization of Dimeric Dialkoxo-Bridged Iron(II) Complexes with Acetylacetone and 2,2,6,6-Tetramethylheptane-3,5-Dione (Hdpm), **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 11, p. 990, 1972.
- 42) BERTRAND, J. A; BREECE, J. L.; ELLER, P. G., Structure Studies of Iron(II) Salicylaldimine Complexes - 5-Coordinate Monomeric and Dimeric Complexes, **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 13, p. 125-131, 1974.
- 43) TRICH, J. A; CHI-OU, C.; POWERS, D.; VASILIOU, B.; MASTROPAOLO, D.; POTENZA, J. A; SCHUGAR, H. J., Molecular-Structure and Magnetic-Properties of μ -Dihydroxo-Bis[2,6-Pyridinedicarboxylatoaquoiron(II)] and μ -Dihydroxo-Bis[4-Hydroxo-2,6-Pyridinedicarboxylatoaquoiron(II)] Tetrahydrate, **Journal of American Chemical Society**, v. 6, n. 98, 1425-1433, 1976.
- 44) CHEN, W-H.; WEI, H-H.; LEE, G-H.; WANG, Y., Dimeric Iron(III) Complexes with Salicylaldimine Ligands: Structures, Magnetic Properties, and Activity of H_2O_2 Disproportionation, **Polyhedron**, n. 20, p. 515-521, 2001.

- 45) GEARY, W. J., The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds, **Coordination Chemical Reviews**, n. 7, p. 81-122, 1971.
- 46) NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. John Wiley, New York, 1978.
- 47) FUJII, S.; OHYANISHIGUCHI, H.; HIROTA, N.; NISHINAGA, A., Model Studies Of Catechol Dioxygenases - Important Role Of Monodentate Catecholate-Iron(III) Intermediate, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 5, n. 66, p. 1408-1419, 1993.
- 48) BRITO, M. A., **Análogos Sintéticos para a Estrutura do Sítio Ativo das Fosfatases Ácidas Púrpuras**. Florianópolis, 1994. Tese (Doutor em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- 49) TANASE, T.; et. al., Tetranuclear Iron(III) Complexes with a Planar (μ -Oxo)(μ -Hydroxo) Bis(μ -Alkoxo)-Bis(μ -Carboxilato) Tetrairon Core Derived from Hydrolysis of Carboxylic Acid Amides by Diiron(III) Center, **Inorganica Chimica Acta**, n. 297, p. 18-26, 2000.
- 50) JENSEN, K. B.; MCKENZIE, C. J.; SIMONSEN, O.; HAZELL, A., Dinuclear and Tetranuclear Iron(III) Complexes containing the μ -Oxo-di- μ -Acetato Motif, **Inorganica Chimica Acta**, n. 257, p. 163-172, 1997.
- 51) HORN, A.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; DRAGO, V.; ORTIZ, W. A., Crystal Structure and Magnetic Properties of a New Tetranuclear Iron(III) Complex with Asymmetric Iron Coordination as a Model for Polynuclear Iron Proteins, **Inorganic Chemistry Communications**, n. 4, p. 173-176, 2001.
- 52) SESSLER, L. L.; SIBERT, J. W.; MARKERT, J. T.; WOOTEN, C. L., Structure and Properties of a Tetranuclear Iron(III) Cage Complex- A Model for Hemerythrin, **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 32, p. 321-626, 1993.

- 53) MÉNAGE, S.; WILKINSON, E. C.; QUE, L. JR; FONTECAVE, M., Formation of an Alkylperoxoiron(III) Complex During Oxidations Catalysed by μ -Oxodiiron(III) Complexes, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, n. 34, p. 203-205, 1995.
- 54) BUNTON, C. A.; FENDLER, E. J.; FENDLER, J. H., The Hydrolysis of Dinitrophenyl Phosphate, **Journal of American Chemical Society**, v. 89, n. 5, p. 1221-1230, 1967.
- 55) KIMURA, E.; KOIKE, T., Roles of Zinc(II) Ion in Phosphatases. A Model Study with Zinc(II)-Macrocyclic Polyamine Complexs, **Journal of American Chemical Society**, n. 113, p. 8935-8941, 1991.
- 56) TROGLER, W. C.; MORROW, J. R, Hydrolysis of Phosphate Diesters with Copper(II) Catalysts, **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 27, p. 3387-3394, 1988.
- 57) MÉNAGE, S., et. al., Structure of a (μ -Oxo)(dihydroxo) Diiron(III) Complex and its Reactivity Toward Phosphodiester, **Inorganic Chemistry**, n. 36, p. 6148-6149, 1997.
- 58) MOLENVELD, P.; KAPSABELIS, S.; ENGBERSEN, J. F. J.; REINHOUDT, D. N., Highly Efficient Phosphate Diester Transesterification by a Calix[4]Arene-Based Dinuclear Zinc(II) Catalyst, **Journal of American Chemical Society**, n. 119, p. 2948-2949, 1997.
- 59) KAWABE, H.; SUGIURA, Y.; TERAUCHI, M.; TANAKA, H., Mn(III)-Containing Acid Phosphatase: Properties of Fe(III)-Substituted Enzyme and Function of Mn(III) and Fe(III) in Plant and Mammalian Acid Phosphatase, **Biochimica et Biophysica acta**, n. 784, p. 81-89, 1984.

APÊNDICE I

Cálculos efetuados na preparação de soluções para o estudo de reatividade dos compostos 1 e 2 frente a peróxidos.

Foi preparada uma solução do complexo 1 com concentração de $3,2 \times 10^{-4}$ mol/L, em acetonitrila. Essa concentração foi utilizada porque a banda em 532 nm estaria na faixa de absorbância entre 0,8 e 0,2. A partir da quantidade de matéria que estaria presente na cubeta fechada, com um volume de 8 mL, calcula-se a quantidade de matéria de complexo na cubeta.

$$3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$$

$$x_1 \text{ ----- } 8 \text{ mL}$$

$$x_1 = 2,56 \times 10^{-6} \text{ mol do complexo na cubeta}$$

Como a espécie verde já havia sido observada em testes catalíticos preliminares com H_2O_2 , e que observou-se a formação da espécie marrom-avermelhada com grandes quantidades de peróxido, a proporção máxima que foi testada foi de 20 peróxido:1 catalisador.

Então: 1 catalisador = $2,56 \times 10^{-6}$ mol : 20 peróxido = $5,12 \times 10^{-5}$ mol de peróxido em 2 mL de solução. A adição de apenas 2 mL de solução de peróxido foi feita para que se evitasse um grande efeito de diluição.

Para que se soubesse a quantidade de solução de H_2O_2 30% que seria diluída em acetonitrila:

$$1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ ----- } 34,014 \text{ g}$$

$$5,12 \times 10^{-5} \text{ mol} \text{ ----- } x_2 \rightarrow x_2 = 1,742 \times 10^{-3} \text{ g de H}_2\text{O}_2$$

$d = m/V$, então, sabendo-se a densidade do H_2O_2 , temos:

$$1,11 = 1,742 \times 10^{-3} / V, \text{ logo: } V = 1,57 \mu\text{L}.$$

como o H_2O_2 é 30%, temos:

$$1,57 \mu\text{L} \text{ ----- } 30\%$$

$$x_3 \text{ ----- } 100\%$$

$x_3 = 5,25 \mu\text{L}$ de solução de H_2O_2 30% em 2 mL de solução em acetonitrila.

Entretanto, como a solução seria colocada em uma bureta com pistão, e necessita-se de um volume maior para essa adição, foram preparados 10 mL de solução. A quantidade de solução de peróxido 30% diluída em 10 mL de acetonitrila foi 26 μL .

Os cálculos para o composto **2**, e para o estudo do comportamento eletroquímico, procederam da mesma forma, embora as concentrações tenham mudado devido à maior absorvidade molar do composto **2**.

APÊNDICE II

Resultados experimentais obtidos para os valores de k_{obs} da reação de hidrólise do BDNPP usando os compostos 1 e 2 como catalisadores.

Composto 1

TABELA II.1: VALORES DE k_{obs} COM A VARIAÇÃO DO COMPOSTO 1 E DO SUSTRATO.

[composto 1]	[BDNPP]	k_{obs} (s^{-1}) em pH		
		7,0	8,3	4,15
$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$7,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$10,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
$13,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$

TABELA II.2: VALORES DE k_{obs} COM A VARIAÇÃO DO pH.

[composto 1]	[BDNPP]	k_{obs} (s^{-1}) em pH					
		4,15	5,3	6,02	7,0	8,3	9,04
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$9,72 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$

Composto 2

TABELA II.3: VALORES DE k_{obs} COM A VARIAÇÃO DO COMPOSTO 2 E DO SUSTRATO.

[composto 2]	[BDNPP]	k_{obs} (s^{-1}) em pH		
		7,0	8,3	4,15
$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6,44 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
$9,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
$12,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

TABELA II.4: VALORES DE k_{obs} COM A VARIAÇÃO pH.

[composto 2]	[BDNPP]	k_{obs} (s^{-1}) em pH					
		4,15	5,3	6,02	7,0	8,3	9,04
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$

APÊNDICE III

Tratamento dos dados obtidos nas reações de hidrólise de fosfatos para o cálculo de k_{obs}

Para que fossem calculados os valores de k_{obs} das reações de hidrólise de fosfatos foi utilizada o método da absorbância infinita como descrito abaixo.

Método da Absorbância Infinita (A_{∞})

Para uma reação irreversível do tipo $A \rightarrow B$ de primeira ordem, onde p_A e p_B , representam constantes proporcionais entre a concentração e a absorbância, e C é uma constante de contribuição do solvente ou outros compostos inertes, o valor de A em qualquer tempo t é dado por

$$A_t = p_A [A] + p_B [B] + C$$

Substituindo-se em uma equação de 1ª ordem, tem-se:

$$A_t = p_A [A]_0 \exp (-kt) + p_B [A]_0 [1 - \exp (-kt)] + C \quad (1)$$

onde as absorbâncias inicial, A_0 , e no tempo infinito, A_{∞} , são dadas por:

$$A_0 = p_A [A]_0 + C \quad (2)$$

$$A_{\infty} = p_B [A]_0 + C \quad (3)$$

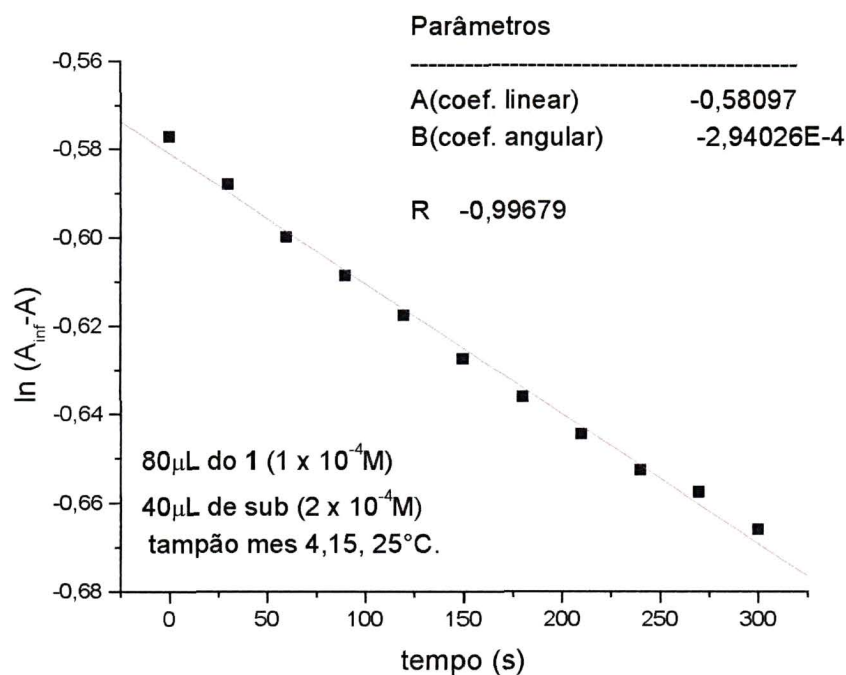
e $[A]_0$ = absorbância inicial. Substituindo-se as expressões (2) e (3) em (1), segue que:

$$\frac{A_t - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = \exp (-kt) \quad (4)$$

Assim, o gráfico de $\ln (A_t - A_\infty)$ versus tempo apresentará uma linha reta com o coeficiente angular igual a $-k$.

Está apresentado na Figura III.1 um gráfico de $\ln(A_\infty - A_t)$ vs tempo⁽³²⁾, para uma reação de hidrólise em pH = 4,15 usando o composto 1.

FIGURA III.1: GRÁFICO DE $\ln(A_\infty - A_t)$ vs TEMPO, PARA CÁLCULO DO k_{OBS} .



APÊNDICE IV

Curvas de calibração para cromatografia gasosa usadas nas reações de oxidação de substratos orgânicos.

Foram feitas curvas de padronização antes que as reações de oxidação fossem efetuadas para testar a resposta da coluna para as reações de oxidação de alcanos e alcenos.

Para a separação dos produtos da reação de oxidação do cicloexano foi necessária a utilização de uma rampa de aquecimento da coluna, com as seguintes características:

Temperatura Inicial (TI) = 70°C por 1 minuto,

Rampa de Aquecimento (RA) = 7°C/min,

Temperatura Final (TF) = 200°C por 3 minutos

Foram feitas as seguintes soluções estoques;

Cicloexanona (0,097g) em acetonitrila (9,81mL),

Cicloexanol (0,1017g) em acetonitrila (9,85mL),

Iodobenzeno (0,1861g) em acetonitrila (9,66mL),

N-Octanol (0,0808g) em acetonitrila (9,90mL).

Para estas soluções estoques foram preparadas diluições e para cada diluição foram efetuada três injeções no cromatógrafo:

1ª diluição: 200µL de n-octanol, 200µL de cicloexanona, 100µL de iodobenzeno e 150µL de cicloexanol.

2ª diluição: 200µL de n-octanol, 149µL de cicloexanona, 75µL de iodobenzeno e 100µL de cicloexanol.

3ª diluição: 200µL de n-octanol, 100µL de cicloexanona, 50µL de iodobenzeno e 76µL de cicloexanol.

4ª diluição: 200µL de n-octanol, 83µL de cicloexanona, 40µL de iodobenzeno e 50µL de cicloexanol.

5ª diluição: 200µL de n-octanol, 63µL de cicloexanona, 30µL de iodobenzeno e 36µL de cicloexanol.

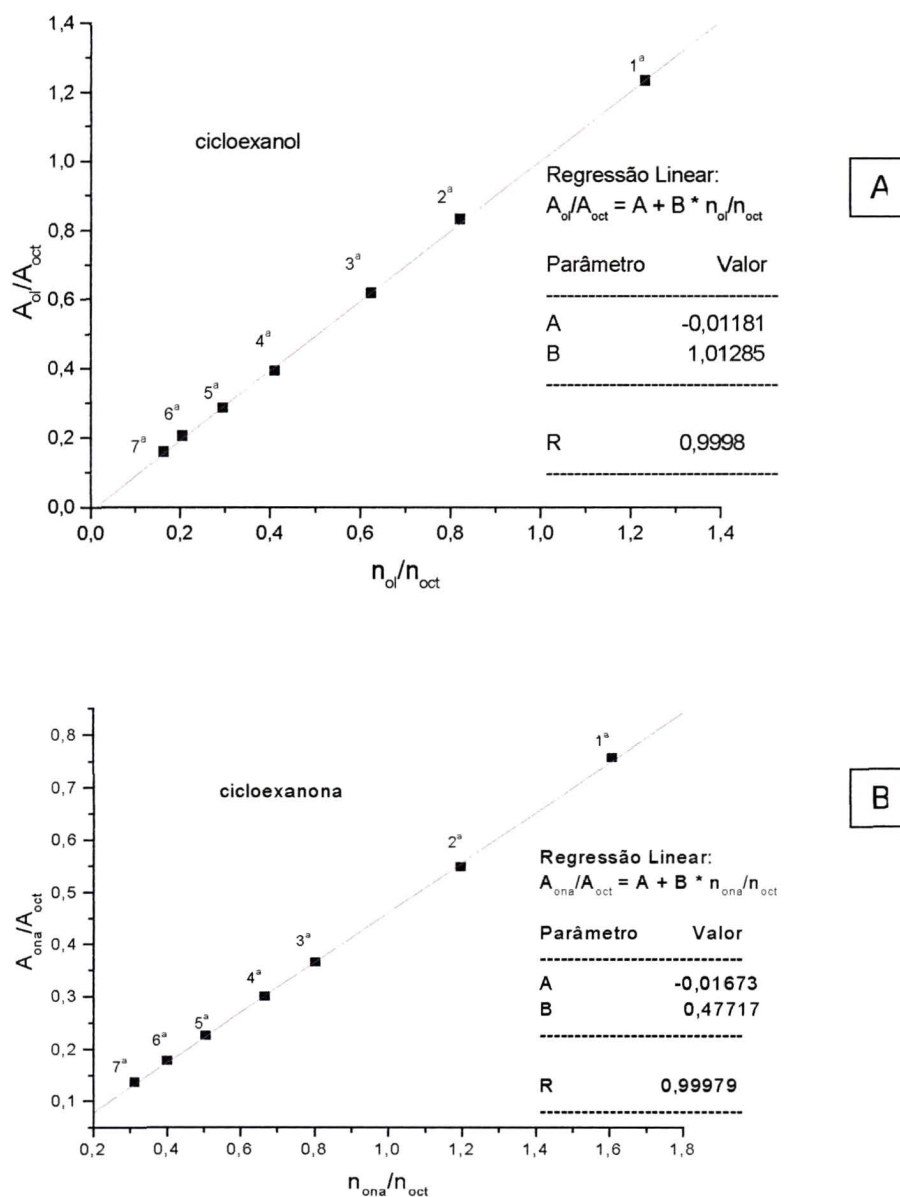
6ª diluição: 200µL de n-octanol, 50µL de cicloexanona, 20µL de iodobenzeno e 25µL de cicloexanol.

7ª diluição: 200µL de n-octanol, 39µL de cicloexanona, 10µL de iodobenzeno e 20µL de cicloexanol.

Com os cromatogramas obtidos foram feitos gráficos da relação da área do pico de produto / área do pico do n-octanol vs quantidade de matéria da produto / quantidade de matéria do n-octanol, ($A_{\text{ona}} / A_{\text{padrão}}$ vs $N_{\text{ona}} / N_{\text{padrão}}$).

Os gráficos foram feitos para os compostos cicloexanol e cicloexanona, e são apresentados na Figura IV.1.

FIGURA IV.1: CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO (A)CICLOEXANOL E (B) CICLOEXANONA.



O cicloexanol, $A_{ol} / A_{padrão}$ vs $N_{ol} / N_{padrão}$, onde ol = cicloexanol.

Apresentou a seguinte equação da reta: $A_{ol} / A_{padrão} = -0,01181 + 1,01285 N_{ol} / N_{padrão}$, a qual foi utilizada para calcular os rendimentos das reações

A cicloexanona, $A_{ona} / A_{padrão}$ vs $N_{ona} / N_{padrão}$, onde ona = cicloexanona.

Apresentou a seguinte equação da reta: $A_{ona} / A_{padrão} = -0,01673 + 0,47717 N_{ona} / N_{padrão}$

A curva de calibração de alcenos foi feita da mesma forma.

APÊNDICE V

Dados cristalográficos determinados para o composto 1 através de difração de raios x.

TABELA V.1: DADOS CRISTALOGRAFICOS E REFINAMENTO DA ESTRUTURA. DO COMPOSTO 1.

Fórmula empírica	C ₂₉ H ₃₆ Cl ₂ Fe ₂ N ₄ O ₅
Peso molecular	703,22 (g.mol ⁻¹)
Temperatura	293 (2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensões da célula unitária	a = 14,927 (2) Å α = 90°
	b = 13,794 (3) Å β = 114,69 (1)°
	c = 16,870 (3) Å γ = 90°
Volume	3156,0 (10) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,480 mg/m ³
Coeficiente de absorção	1,132 mm ⁻¹
F(000)	1456
Tamanho do cristal	0,40 x 0,38 x 0,37 mm ³
Faixa do theta para coleta dos dados	2,66 a 27,50°
Faixas do índice	-3 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 1, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexões coletadas	4371
Reflexões independentes	3623 [R _(int) = 0,0184]
Perfeição para theta = 27,50°	99,9%
Correção de absorção	Psi-scan

Transmissão máxima e mínima	0,831 e 0,703
Método de refinamento	Matriz cheia de quadrado mínimo em F^2
Dados / limitação / parâmetros	3623 / 5 / 196
Melhores ajuste em F^2	1,019
Índice final de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0375$, $wR2 = 0,0861$
Índices de R (todos os dados)	$R1 = 0,0584$, $wR2 = 0,0946$
Maiores diferenças picos e buraco	0,290 e $-0,236$ e. \AA^{-3}

TABELA V.2: COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO [Å] E ÂNGULOS[°].

Fe(1)-O(2)	1,9042(16)	C(11)-C(12)	1,399(4)
Fe(1)-O(1)	1,9635(16)	C(12)-C(13)	1,390(4)
Fe(1)-O(1)#	2,0354(16)	C(13)-C(14)	1,363(5)
Fe(1)-N(1)	2,176(2)	C(14)-C(15)	1,373(5)
Fe(1)-N(2)	2,206(2)	C(15)-C(16)	1,389(3)
Fe(1)-Cl(1)	2,3571(9)	C(16)-C(17)	1,503(4)
O(1)-C(1)	1,400(3)	C(21)-C(22)	1,381(4)
O(1)-Fe(1)#1	2,0354(16)	C(22)-C(23)	1,369(5)
O(2)-C(11)	1,342(3)	C(23)-C(24)	1,364(5)
N(1)-C(25)	1,339(4)	C(24)-C(25)	1,392(4)
N(1)-C(21)	1,343(4)	C(25)-C(26)	1,492(4)
N(2)-C(17)	1,473(3)	O(100)-C(100)	1,128(9)
N(2)-C(26)	1,477(3)	O(100)-C(100)#2	1,128(9)
C(11)-C(16)	1,398(4)	C(100)-C(100)#2	1,855(18)
O(2)-Fe(1)-O(1)	99,46(7)	O(1)-Fe(1)-O(1)#1	76,18(7)
O(2)-Fe(1)-O(1)#1	172,25(7)	O(2)-Fe(1)-N(1)	90,30(8)

O(1)-Fe(1)-N(1)	162,97(8)	O(2)-C(11)-C(16)	120,9(2)
O(1)#1-Fe(1)-N(1)	92,45(7)	O(2)-C(11)-C(12)	120,4(3)
O(2)-Fe(1)-N(2)	88,60(8)	C(16)-C(11)-C(12)	118,7(2)
O(1)-Fe(1)-N(2)	89,89(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120,1(3)
O(1)#1-Fe(1)-N(2)	85,02(7)	C(14)-C(13)-C(12)	120,6(3)
N(1)-Fe(1)-N(2)	76,34(9)	C(13)-C(14)-C(15)	120,1(3)
O(2)-Fe(1)-Cl(1)	94,55(6)	C(14)-C(15)-C(16)	120,8(3)
O(1)-Fe(1)-Cl(1)	97,65(6)	C(15)-C(16)-C(11)	119,7(3)
O(1)#1-Fe(1)-Cl(1)	92,39(5)	C(15)-C(16)-C(17)	121,1(3)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	95,43(7)	C(11)-C(16)-C(17)	119,1(2)
N(2)-Fe(1)-Cl(1)	171,23(6)	N(2)-C(17)-C(16)	112,0(2)
C(1)-O(1)-Fe(1)	125,99(15)	N(1)-C(21)-C(22)	122,3(3)
C(1)-O(1)-Fe(1)#1	130,16(16)	C(23)-C(22)-C(21)	118,6(4)
Fe(1)-O(1)-Fe(1)#1	103,82(7)	C(24)-C(23)-C(22)	119,9(3)
C(11)-O(2)-Fe(1)	127,50(17)	C(23)-C(24)-C(25)	119,0(3)
C(25)-N(1)-C(21)	118,6(3)	N(1)-C(25)-C(24)	121,6(3)
C(25)-N(1)-Fe(1)	116,21(19)	N(1)-C(25)-C(26)	116,7(2)
C(21)-N(1)-Fe(1)	123,8(2)	C(24)-C(25)-C(26)	121,6(3)
C(17)-N(2)-C(26)	113,9(2)	N(2)-C(26)-C(25)	111,5(2)
C(17)-N(2)-Fe(1)	111,89(16)	C(100)-O(100)-C(100)#2	113,3(13)
C(26)-N(2)-Fe(1)	111,69(17)	O(100)-C(100)- C(100)#2	33,3(7)

TABELA V.3: COORDENADAS ATÔMICAS ($\times 10^4$) E PARÂMETROS DE DESLOCAMENTO ISOTÓPICO EQUIVALENTE ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(EQ)$ É DEFINIDO COMO UM TERCEIRO DO TRAÇO DO TENSOR U^{ij} ORTOGONALIZADO PARA O COMPOSTO 1.

	x	y	z	$U(eq)$
Fe(1)	860(1)	5537(1)	764(1)	43(1)
Cl(1)	307(1)	7124(1)	294(1)	63(1)
O(1)	-434(1)	4945(1)	481(1)	45(1)
O(2)	1236(1)	5812(1)	1967(1)	52(1)
N(1)	2367(2)	5786(2)	928(1)	53(1)
N(2)	1563(2)	4103(2)	1146(1)	50(1)
C(1)	-905(2)	4868(3)	1042(2)	70(1)
C(11)	2032(2)	5484(2)	2650(2)	49(1)
C(12)	2595(2)	6113(2)	3326(2)	63(1)
C(13)	3406(2)	5766(3)	4041(2)	77(1)
C(14)	3667(2)	4814(3)	4090(2)	81(1)
C(15)	3125(2)	4187(3)	3431(2)	66(1)
C(16)	2302(2)	4508(2)	2714(2)	51(1)
C(17)	1666(2)	3813(2)	2020(2)	56(1)
C(21)	2759(2)	6670(3)	964(2)	67(1)
C(22)	3754(3)	6808(3)	1198(2)	84(1)
C(23)	4358(2)	6013(4)	1398(2)	89(1)
C(24)	3974(2)	5110(3)	1369(2)	75(1)
C(25)	2964(2)	5013(2)	1122(2)	57(1)
C(26)	2489(2)	4042(2)	1030(2)	62(1)
O(100)	0	7470(5)	2500	212(3)
C(100) s.of.=0,5	487(8)	7919(8)	2282(7)	121(4)

TABELA V.4: COORDENADAS DOS HIDROGÊNIOS ($\times 10^4$) E PARÂMETROS DE DESLOCAMENTO ISOTÓPICO ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) PARA O COMPOSTO 1.

	x	y	z	<i>U</i> (eq)
H(2)	1142	3669	765	60
H(1A)	-532	5214	1572	105
H(1B)	-951	4198	1173	105
H(1C)	-1555	5140	766	105
H(12)	2426	6766	3295	75
H(13)	3774	6187	4490	92
H(14)	4213	4588	4570	97
H(15)	3312	3539	3466	79
H(17A)	1953	3170	2152	68
H(17B)	1018	3785	2023	68
H(21)	2346	7208	827	80
H(22)	4008	7427	1218	100
H(23)	5030	6089	1554	107
H(24)	4380	4566	1512	90
H(26A)	2351	3781	457	74
H(26B)	2940	3604	1462	74

APÊNDICE VI

Cálculos efetuados para os resultados de análises elementares de compostos imobilizados em zeólitas

A partir dos dados obtidos na Tabela 4.11, correspondente aos resultados de análises elementares para os compostos imobilizados em zeólitas, foram feitos alguns cálculos de proporção que serão demonstrados abaixo para o sólido da síntese 3.6.1 sem lavar, dos quais se pode tirar algumas informações a respeito de quantidade de ferro (ou cobre) na zeólita.

A razão em massa Fe/C considerando-se um ligante coordenado, ou seja, 13 carbonos será:

$55,845 \text{ g}/156,143 \text{ g} = 0,36$ e considerando 2 ligantes coordenados (26 carbonos) será:

$55,845 \text{ g}/312,29 \text{ g} = 0,18$. A proporção obtida pelas análises de CHN e absorção atômica, para o sólido da síntese 3.6a sem lavar é de:

$\text{Fe/C} = 3,56/3,8 = 0,94$, isto indica que existe muito ferro livre (não coordenado ao ligante) na cavidade zeolítica.

Considerando o cálculo para 100mg de amostra, a quantidade de matéria nesta porcentagem de ferro é:

$n_{\text{Fe}} = 3,56/55,845 \cdot 1000 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$; e a quantidade de matéria na porcentagem de carbono é:

$n_{\text{C}} = 3,8/12,01 \cdot 1000 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de carbono. Para o caso de 1 Fe : 13 C a quantidade de matéria de Fe deveria ser $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de Fe, o que indica que apenas 38% do ferro está coordenado. As proporções dos sólidos para os quais se possuía todos os dados estão apresentados na Tabela 4.12.